

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopia**



**TESIS DOCTORAL**

**Intensidades raman absolutas y parámetros electroópticos  
de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Joaquín Martín Calleja**

**Madrid, 2015**

TP  
1983  
166

Joaquín Martín Calleja



x-53-044048-1

**INTENSIDADES RAMAN ABSOLUTAS Y PARAMETROS ELECTRO-OPTICOS  
DE HIDROCARBUROS SATURADOS DE BAJO PESO MOLECULAR**

Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopia  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 166/83

© Joaquín Martín Calleja  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1983  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-23187-1983

## MEMORIA

*para optar al grado de*  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**  
*presentada por*

**JOAQUIN MARTIN CALLEJA**

**INTENSIDADES RAMAN ABSOLUTAS Y PARAMETROS  
ELECTROOPTICOS DE HIDROCARBUROS SATURADOS  
DE BAJO PESO MOLECULAR**

**DIRECTOR**

**SALVADOR MONTERO MARTIN**

*Doctor en Ciencias Físicas*  
*Jefe de la Unidad Estructural de Física Molecular*  
*Instituto de Estructura de la Materia*  
*C.S.I.C.*

**MADRID 1982**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

*Departamento de Estructura Atómico*  
*Molecular y Espectroscopia*



Este trabajo ha sido realizado en la Unidad Estructural de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. Salvador Monteró Martín, a quién agradezco sinceramente su valiosa colaboración.

Igualmente, quiero dejar constancia a todos los amigos y compañeros que han contribuido física y moralmente a la consecución de este trabajo.

Durante parte del período de realización de esta Tesis he disfrutado de una beca del Instituto Nacional de Asistencia y Formación del Estudiante, organismo al que hago extensiva mi gratitud.



A MIS PADRES





# I N D I C E .

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION .....	1
CP. I. Características experimentales .....	6
I.1. Información detallada del instrumental. ....	6
a) Manejo de muestras .....	6
b) Sistema de excitación .....	9
c) Sistema dispersor .....	10
d) Sistema de detección y salida.....	14
I.2. Descripción de las magnitudes a medir..	17
I.3. Correcciones instrumentales .....	22
I.3.1. Análisis detallado de los elementos - con influencia en la medición de coe- ficientes de scattering y grados de - despolarización .....	22
a) Enfoque de la radiación incidente..	22
b) Sistema de colección de la radiación Raman .....	23
c) Función de rendija .....	26
d) Eficiencia de las redes de difracción y sensibilidad espectral del tubo fo- tomultiplicador .....	27
e) Sistema de conteo de fotones .....	28
CA. II. Teoría de polarizabilidades de enlace ..	29
CA.III. Resultados Experimentales del Etano y de sus derivados deuterados.....	37

III.1 Descripción de los espectros Raman - del Etano y sus derivados deuterados.	42
III.1.1 Compuestos con un sólo conformero ..	45
a) Etano D <sub>0</sub> .....	46
b) Etano D <sub>6</sub> .....	50
c) Etano 1,1,1-D <sub>3</sub> .....	55
d) Etano D <sub>1</sub> .....	60
e) Etano 1,1-D <sub>2</sub> .....	64
f) Etano 1,1,1,2-D <sub>4</sub> .....	69
g) Etano D <sub>5</sub> .....	73
III.1.2 Compuestos con más de un conformero .	78
a) Etano 1,2-D <sub>2</sub> .....	82
b) Etano 1,1,2-D <sub>3</sub> .....	86
c) Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> .....	95
III.2 Resultados experimentales de coeficien <u>t</u> tes de scattering y grados de despolarizaci <u>o</u> ción .....	98
CAP. IV. Cálculo de parámetros electroópticos de enlace para los enlaces C-H y C-C en la molécula de Etano .....	114
CAP. V. Valores calculados de coeficientes de - scattering y grados de despolarización para el Etano y derivados deuterados ...	131
CAP. VI. Predicción de los espectros Raman del - Propano y del n-Butano.....	149
VI.1 Datos experimentales .....	150

a) Propano .....	150
b) n-Butano .....	156
VI.2 Cálculo de las características del es-	
pectro Raman.....	163
a) Propano .....	163
b) n-Butano .....	171
CAP. VII. Interpretación de resultados .....	177
Resumen y conclusiones .....	188
Apéndice .....	194
Bibliografía .....	241
Índice de tablas .....	245



-1-

INTRODUCCION

El espectro Raman de una molécula está caracterizado por tres magnitudes observables para cada una de las bandas asociadas a modos normales de vibración: frecuencia, intensidad y grado de despolarización. De entre éstas, la más fácil de medir, y por lo tanto la más estudiada, ha sido la frecuencia de vibración. Ya a partir de 1939, E.B. Wilson [1,2] expuso las bases para la interpretación de las frecuencias de vibración, desarrollando la metodología actualmente en uso. En contraste, el estudio experimental de la intensidad y el grado de despolarización ha planteado problemas de tipo instrumental, debido fundamentalmente a la intrínsecamente baja intensidad de la emisión Raman.

El estudio teórico de estas magnitudes es más difícil aún que el experimental, no habiendo aparecido las primeras interpretaciones sistemáticas de toda una serie de moléculas relacionadas isotópicamente, hasta el año 1963 por Prokof'eva [3], para las moléculas de metano y derivados deuterados, moléculas que han sido medidas por vez primera en la Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del C.S.I.C., en el año 1975 [4,48].

El modelo interpretativo está basado en la teoría de las intensidades de Placzek [5], según la cual, la intensidad asociada al modo normal  $j$  de vibración se puede expresar en función de los invariantes  $\bar{\alpha}_j^2$  y  $\gamma_j^2$  (cuadrado del valor medio y de la anisotropía del tensor derivada de la polarizabilidad molecular respecto a la coordenada normal  $Q_j$ , respectivamente).

La obtención de  $\bar{\alpha}_j^2$  y  $\gamma_j^2$  a partir de la intensidad ( $I_j$ ) y del grado de despolarización experimentales ( $\rho_j$ ), es en principio

posible salvo el signo, ya que están relacionadas según:

$$I_j \propto 45\bar{\alpha}_j'^2 + 7\gamma_j'^2 \quad , \quad (1)$$

$$\rho_j = \frac{3\gamma_j'^2}{45\bar{\alpha}_j'^2 + 4\gamma_j'^2} \quad , \quad (2)$$

Sin embargo, el cálculo mecanocuántico de  $\bar{\alpha}_j'$  y  $\gamma_j'$  plantea por ahora serias dificultades para moléculas de más de tres átomos.

En el momento actual, el camino para la obtención de dichos invariantes se efectúa por medio de una descripción paramétrica aceptando la hipótesis de aditividad de Volkenstein [6], que relaciona la polarizabilidad molecular y sus derivadas respecto de un modo normal de vibración con propiedades de enlace, a través de una suma tensorial extendida a todos los enlaces de la molécula.

Las primeras aplicaciones de estas ideas para la interpretación de intensidades Raman fueron efectuadas por Volkenstein y col. [7], por Long [8] y por Sverdlov y col. [3,9], utilizando un formalismo matemático muy laborioso y complicado.

Una formulación equivalente pero que aportaba una gran simplicidad tanto de cálculo como conceptual, fué expuesta en 1976 por S. Montero y col. [10], formulación en la cual están basados los cálculos que se presentan en esta Tesis.

Según esta formulación, es posible interpretar las inten



sidades y grados de despolarización asociados a cada modo normal de vibración de una molécula, a partir de un reducido conjunto de parámetros electroópticos de cada uno de los tipos de enlaces que componen la molécula, teniendo estos parámetros la propiedad de ser invariantes isotópicos y ser, en buena medida, transferibles entre moléculas análogas.

En la Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) han sido calculados, hasta ahora, los parámetros electroópticos de los enlaces C-H, C-Cl, C≡N, C≡C, permitiendo una detallada interpretación de las intensidades de los espectros Raman de toda la serie completa del metano y sus derivados deuterados [4], clorados y clorodeuterados [11,12], cianógeno [13], acetileno y sus derivados deuterados [14], entre otras moléculas.

Como continuación de esta línea se pensó en el enlace C-C, de gran importancia teórica y práctica, siendo el etano (CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) y sus derivados deuterados las moléculas más adecuadas para su determinación. Tal es el objetivo principal de la presente Tesis.

El etano supone un considerable aumento en complejidad respecto del metano, pues se pasa de 9 modos normales de vibración (3N-6) en el metano, a 18 modos en el etano, todos ellos Raman activos en los derivados isotópicos menos simétricos.

Desde el punto de vista del presente trabajo, su característica primordial es el poseer un enlace carbono-carbono, co-

respondiente al tipo de los hidrocarburos saturados, de tal forma que los parámetros electroópticos asociados a este enlace unidos a los del enlace carbono-hidrógeno son la llave maestra para la interpretación cuantitativa de los espectros Raman de los hidrocarburos saturados y de diversos polímeros, entre ellos el polietileno  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ .

A pesar de sus doce derivados deuterados esta molécula no basta para determinar el conjunto completo de los parámetros electroópticos del enlace carbono-carbono, debido a la no existencia de vibraciones que involucren flexiones de distintos enlaces carbono-carbono, circunstancia que hace necesario un posterior refinamiento con la molécula de propano  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ , efectuándose una comprobación ulterior con la molécula de butano  $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$  ya que ambas poseen enlaces C-C contiguos.

No obstante, el mayor volumen de trabajo experimental e interpretativo recae sobre el etano, con diferencia, pues la obtención de datos experimentales fiables es bastante difícil en los casos del propano y del butano, debido al aumento del número de modos normales de vibración (27 el propano y 36 el butano), con los consiguientes problemas de asignación y solapamiento de bandas.

Por otra parte, en los doce derivados deuterados se da la circunstancia favorable de que todos ellos son productos comerciales sin necesidad, por lo tanto, de tener que sintetizar ninguno, cosa que hubiese complicado innecesariamente el trabajo.

La molécula de etano se caracteriza también por la existencia en la literatura de varios campos de fuerza [15-19], que reproducen aceptablemente las frecuencias de vibración de la molécula, hecho éste de gran transcendencia para los fines de este trabajo, tal como se describe en detalle en el capítulo II.

Desde el punto de vista experimental estas moléculas son fáciles de manejar, pues su presión de vapor permite trabajar a dos atmósferas, siendo al mismo tiempo lo suficientemente estables como para no sufrir alteraciones químicas en las extremas condiciones que supone focalizar en un volumen muy pequeño de muestra, la radiación de una emisión laser de 2W de potencia efectiva.

Todas estas razones han contribuido a seleccionar esta serie de hidrocarburos saturados con el fin de proseguir el estudio de los parámetros electroópticos de enlace y verificar su transferibilidad entre moléculas análogas. Todo ello con la finalidad de dejar bien sentadas las bases que permitan hacer de la espectroscopía Raman, y en particular de las intensidades, una técnica cuantitativa para el estudio de numerosos procesos físico-químicos.

### 1.1.- CARACTERISTICAS INSTRUMENTALES.

El instrumental utilizado para la obtención de datos experimentales consta esencialmente de cuatro partes, según las operaciones que se han de realizar para la obtención de un registro espectral. Dichas operaciones se podrían resumir de la siguiente forma: a) manejo y preparación de las muestras a estudiar, b) sistema de excitación, c) sistema dispersor, d) sistema de detección y salida de datos.

El esquema del conjunto se muestra en la figura 1.

El espectrofotómetro es un doblemonocromador de la casa Jarrell-Ash, modelo 25/300, modelo derivado directamente del 25/100, el detector es un fototubo ITT Fw 130, y los sistemas de salida están constituidos por una salida digital a través de un teletipo o por un registro gráfico de la casa Hewlett-Packard. El sistema de excitación es un laser de argon ionizado ( $\text{Ar}^+$ ), Spectra Physics, modelo 165, de 2W de potencia efectiva en la línea más intensa (514.5 nm.).

#### 1.1.1.- Información detallada del instrumental.

##### a) Manejo de las muestras:

El portamuestras está constituido por una célula de aluminio con ventanas de vidrio óptico revestidas, las cuales ofrecen una mejor transmitancia y dispersan menos luz difusa que las ventanas sin tratamiento óptico.

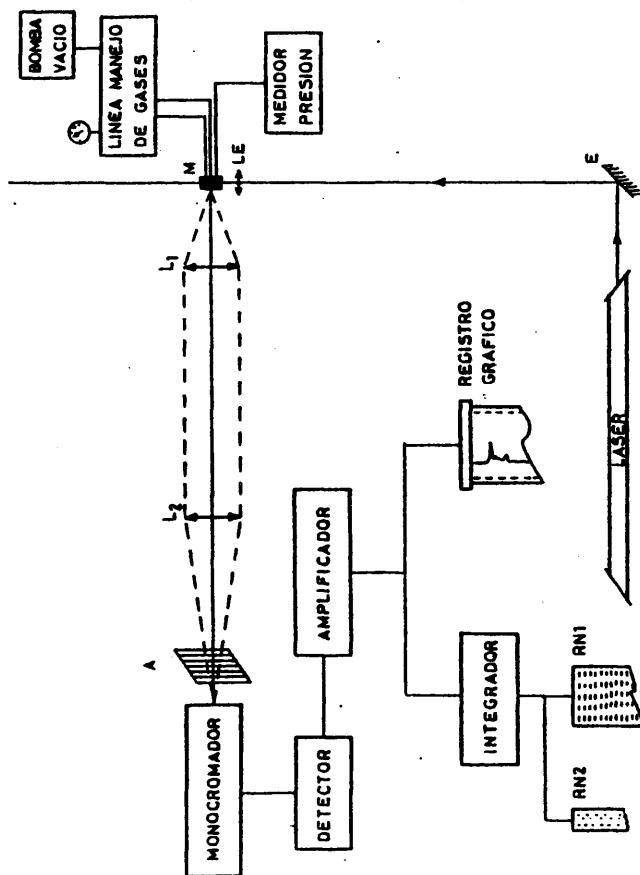


Figura 1. Esquema del conjunto de las características instrumentales utilizado para la realización de la fase experimental.

Esta célula está provista de un transductor de presión por variación de resistencia en un semiconductor, de la casa Entan Devices, acoplado a un indicador digital de presión IROTSA, con el cual se puede conocer la presión de muestra "in situ", en cualquier momento de la medida, con una precisión del 0.1% cuando se trabaja con presiones del orden de 1000 mm Hg.

El llenado y vaciado de la célula se efectúa a través de una línea de vacío, conectada directamente a la cámara de muestras del espectrómetro, por medio de condensaciones de la muestra con nitrógeno líquido, lo que supone temperaturas del orden de 77°K, temperatura a la cual todas las muestras utilizadas se han mantenido en estado sólido con muy baja presión de vapor. La conexión de la célula con la línea de vacío se efectúa a través de una llave metálica de aguja, mientras que la línea está provista de llaves de teflón. Con este sistema, y trabajando en condiciones ideales, tanto la contaminación de la muestra como las pérdidas son despreciables. En las condiciones de trabajo habituales se consideran inferiores al 0.1%.

b) Sistema de excitación:

Para la excitación de las muestras se ha utilizado un laser de argón ionizado de onda continua de la casa Spectra Physics.

De las nueve líneas que emiten los láseres de  $\text{Ar}^+$ , sólo dos de ellas tienen, en nuestro laser, la potencia adecuada para conseguir una buena relación señal/ruido. Estas emisiones tienen

una longitud de onda de 514.5 nm. y 488.0 nm., siendo la primera, con una potencia efectiva de 2W, un 20% más intensa que la segunda. Cualquiera de estas dos emisiones es regulable entre 50 mw. y el máximo de potencia.

Si suponemos el punto de excitación de la muestra como origen de coordenadas del sistema de ejes del laboratorio (fig.2), para obtener con nuestro instrumental el máximo rendimiento (en número de fotones Raman), es preciso que la radiación laser se encuentre polarizada según la dirección del eje Y. Sin embargo, la emisión del laser está polarizada según el eje X, por lo que es necesario efectuar un giro de 90° del plano de polarización de la radiación excitatriz. Esto se consigue por medio de un rotator de polarización de prisma de la casa Spectra Physics, modelo 310-21.

Con el fin de obtener el máximo rendimiento, la radiación es focalizada en P mediante una lente de 3.5 cm. de distancia focal, siendo este punto el foco emisor de la radiación observada.

c) Sistema dispersor:

El scattering producido por la muestra es recogido por un sistema óptico que lo focaliza sobre la rendija de entrada al monocromador. Dicho sistema está constituido esencialmente por dos lentes  $L_1$  y  $L_2$  (fig. 3). La lente  $L_1$  es un objetivo fotográfico Canon de 50 mm. de focal y de apertura  $f$  1:0.95, el cual transforma la emisión producida por la muestra, dentro del ángu-

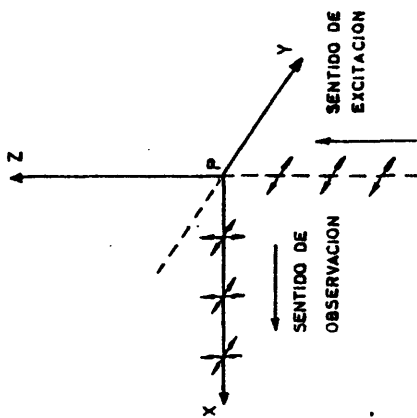


Figura 2. Sistema de ejes del laboratorio utilizado.

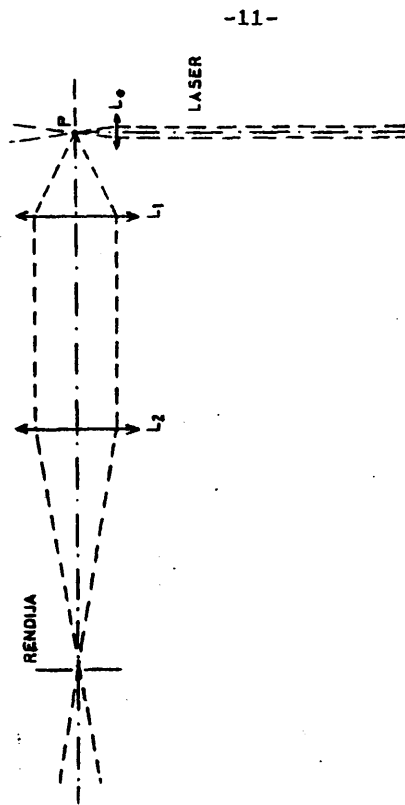


Figura 3. Esquema del sistema óptico del conjunto "excitación-colección".



lo sólido de observación, en un rayo paralelo. La lente  $L_2$  enfoca este rayo paralelo directamente sobre la rendija de entrada del monocromador.

Como la radiación emitida por la muestra se puede separar en dos componentes (polarizadas según la dirección de X, y según la dirección de Z), al sistema se le incorpora un analizador de lámina polaroid. Se han usado preferentemente, uno de la casa Ealing, modelo HN-22, con 100 mm. de diámetro efectivo, y otro de la casa Nikon de 50 mm. de diámetro efectivo, de los empleados corrientemente para cámaras fotográficas, siendo este último más luminoso que el primero y, aparentemente, de calidad superior.

Para completar el sistema óptico, inmediatamente antes de la rendija de entrada al monocromador, existe un "scrambler" o conversor de luz polarizada en luz natural, con el fin de compensar la diferente transmitancia del instrumento según la polarización de la radiación incidente.

El doblemonocromador está equipado con dos redes de difracción planas de  $102 \times 102 \text{ mm}^2$  de área útil, y 1180 líneas por milímetro, de la casa Jarrell-Ash. En la figura 4 se muestra la eficiencia de dichas redes cuando se utilizan con luz no polarizada, tanto en primer como en segundo orden. La zona rayada corresponde a la zona habitual de trabajo.

En la figura 5 puede verse la eficiencia que presentan dichas redes para radiación incidente polarizada linealmente.

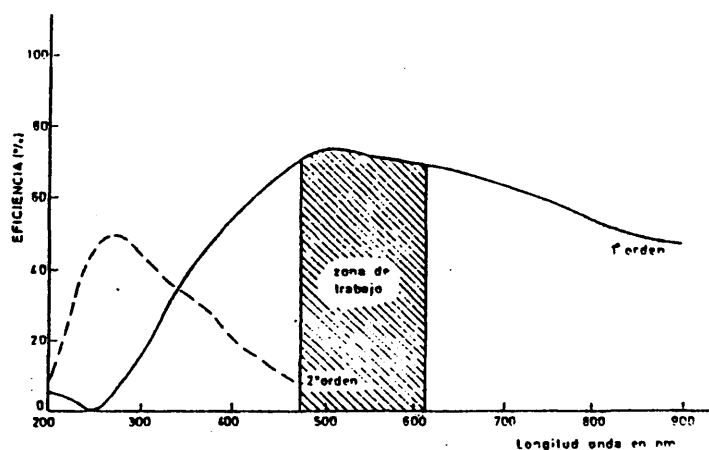


Figura 4 ; Eficiencia de las redes en primer y segundo orden con luz no polarizada.

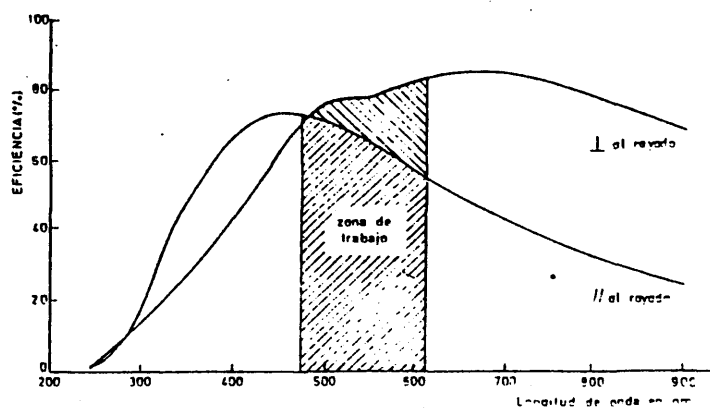


Figura 5 ; Eficiencia de las redes en primer orden con luz plano polarizada.

Esta diferencia de eficiencia es la que se compensa con la interposición de un "scrambler" inmediatamente antes de la rendija de entrada, con lo cual el doblemonocromador detecta siempre luz natural.

d) Sistema de detección y salida:

La detección es efectuada por un tubo fotomultiplicador ITT FW-130 con una superficie fotosensible de Sb.Na.K.Cs, denominada comunmente S-20, cuya curva de eficiencia típica se muestra en la figura 6.

Este fototubo lleva incorporado un sistema de refrigeración por efecto Peltier, que proporciona unos  $-30^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual la corriente negra de origen térmico, producida por la superficie fotosensible, es del orden de 3 cuentas por segundo, en vez de las aproximadamente 140 cuentas por segundo que da a temperatura ambiente.

Los fotones detectados son convertidos en pulsos eléctricos, los cuales son convenientemente amplificados, discriminados y contados mediante un sistema Harshaw, compuesto por las unidades NA-11 y NR-10, con salida analógica por medio de los registros gráficos Hewlett-Packard, HP-7127A o Sargent MR, este último con integrador-incorporado, de la casa Disc Instruments. El sistema de detección dispone de salida digital, en paralelo, mediante un contador-integrador fabricado por el Instituto de Cibernética del C.S.I.C. (Barcelona), acoplado a un teletipo, con salida en cinta perforada.

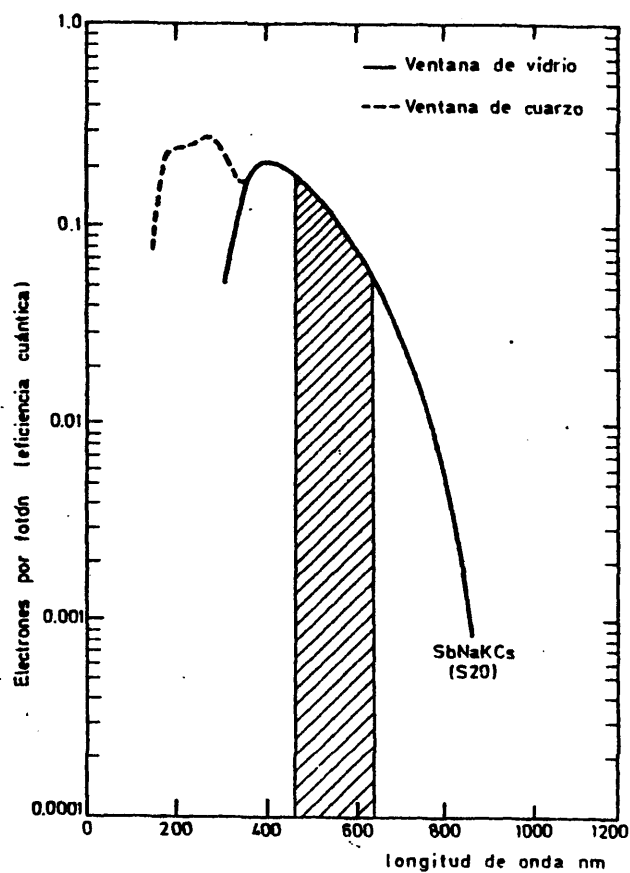


Figura 6; Eficiencia cuántica del fotomultiplicador ITT Fw-130, utilizado para la obtención de los registros experimentales.

La gran versatilidad para medir la radiación emitida por la muestra ha permitido efectuar múltiples comprobaciones sobre la consistencia de las medidas efectuadas, así como una optimización del método de medida.

Finalmente, para la integración de las bandas de los registros gráficos se ha empleado un planímetro de la casa Haff, modelo 315, y para los registros numéricos en cinta perforada se ha aplicado un tratamiento de datos por medio de un programa de cálculo ejecutado por un mini-ordenador Hewlett-Packard, modelo HP-9830.

## I.2.- DESCRIPCION DE LAS MAGNITUDES A MEDIR.

La parte experimental del presente trabajo ha estado dedicada primordialmente a la determinación de las intensidades y grados de despolarización de las moléculas de etano y sus derivados deuterados, a partir de las cuales es posible determinar los dos invariantes  $\bar{\alpha}_j'^2$  y  $\gamma_j'^2$ , que caracterizan al tensor derivada de polarizabilidad respecto a cada coordenada normal  $Q_j$ .

El término intensidad se refiere generalmente al área bajo la curva de una banda, sin embargo, éste no es un término, ni preciso, ni adecuado, pues esta medida depende del instrumento utilizado y de las condiciones experimentales. Esta circunstancia determina la conveniencia de expresar la intensidad en términos de secciones eficaces diferenciales de scattering  $(\delta\sigma/\delta\Omega)_{\nu_j}$  o, alternativamente, en coeficientes de scattering.

Salvo correcciones instrumentales la intensidad  $I_j$  (potencia emitida por unidad de ángulo sólido) está definida como:

$$I_j = \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_{\nu_j} \cdot n \cdot I_0 \quad , \quad (3)$$

donde  $n$  es el número de moléculas "vistas" por el monocromador,  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente (potencia por unidad de área) y  $(\delta\sigma/\delta\Omega)_{\nu_j}$  (área por unidad de ángulo sólido) es la sección eficaz diferencial de scattering para el modo  $Q_j$ , expresable en función de las condiciones experimentales  $(\nu_0, T)$  y de las propiedades moleculares  $(\nu_j, \bar{\alpha}_j'^2, \gamma_j'^2)$  como:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \nu_j = \frac{(2\pi)^4 (\nu_0 - \nu_j)^4 \cdot b_j^2}{45 (1 - \exp(h\nu_j c / RT))} \cdot S_j \quad , \quad (4)$$

en la que  $\nu_0$  y  $\nu_j$  son el número de ondas de la radiación excitatriz y del modo  $Q_j$ , respectivamente,  $b_j^2$  es el cuadrado de la amplitud vibracional media del nivel fundamental definido como:

$$b_j^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu_j c} \quad , \quad (5)$$

y  $S_j$  es el coeficiente de scattering del modo  $Q_j$  definido como:

$$S_j = (45\bar{\alpha}_j'^2 + 7\gamma_j'^2) \cdot g_j \quad , \quad (6)$$

donde  $g_j$  es la degeneración del modo  $Q_j$ , y  $\bar{\alpha}_j'^2$  y  $\gamma_j'^2$  son los invariantes del tensor Raman ya citados anteriormente, expresados usualmente en  $\text{cm}^4 \text{g}^{-1}$ . Para moléculas pequeñas  $(\partial \sigma / \partial \Omega)_{\nu_j}$  es del orden de  $10^{-30} (\text{cm}^2 \text{sr}^{-1})$ , a temperatura ambiente y  $\nu_0 = 19430 \text{ cm}^{-1}$ .

Por razones prácticas, es conveniente descomponer la radiación Raman emitida en dos ondas planopolarizadas perpendiculares entre sí, cuyo vector de polarización está dirigido según las direcciones de los ejes Z e Y (figura 2). La terminología para indicar qué componente se está observando se expresa de la forma M(UV)N, donde M y N hacen referencia a las direcciones de propagación de la radiación excitatriz y de la radiación Raman, respectivamente, y U y V son las direcciones del vector polarización de la radiación excitatriz y Raman, respectivamente.

Según esta nomenclatura, podemos expresar  $S_j$  como:

$$\begin{aligned} S_j^{\text{total}} &= S_j^{Z(YY)X} + S_j^{Z(YZ)X} = [(45\bar{\alpha}_j'^2 + 4\gamma_j'^2) + 3\gamma_j'^2] \cdot g_j \\ &= (45\bar{\alpha}_j'^2 + 7\gamma_j'^2) \cdot g_j \end{aligned} \quad (7)$$

y el grado de despolarización  $\rho_{oj}$  como:

$$\rho_{oj} = \frac{S_j^{Z(YZ)X}}{S_j^{Z(YY)X}} = \frac{3\gamma_j'^2}{45\bar{\alpha}_j'^2 + 4\gamma_j'^2} \quad (8)$$

Conocidas  $S_j^{\text{total}}$  y  $\rho_{oj}$  se puede calcular  $\bar{\alpha}_j'^2$  y  $\gamma_j'^2$  combinando las expresiones (6) y (8), obteniendo:

$$\bar{\alpha}_j'^2 = \left[ \frac{3-4\rho_{oj}}{135(1+\rho_{oj})} \right] \cdot \frac{S_j^{\text{total}}}{g_j} \quad (9)$$

y

$$\gamma_j'^2 = \left[ \frac{\rho_{oj}}{3(1+\rho_{oj})} \right] \cdot \frac{S_j^{\text{total}}}{g_j} \quad (10)$$

Lo indicado anteriormente es válido únicamente cuando las direcciones de excitación y observación son perpendiculares entre sí, el ángulo sólido de observación es igual a cero y el monocromador tiene transmitancia  $T=1$  para todo el rango espectral de trabajo. Sin embargo, en la práctica, esto no es así, y es preciso aplicar a los datos obtenidos determinadas correcciones que dependen de las características técnicas del instrumental utilizado, algunas de las cuales han sido mencionadas anteriormente; por ejemplo, la eficiencia del fotomultiplicador (Fig. 6), la re-



flectancia de las redes de difracción (Fig. 4), correcciones por ángulo de observación, rendija espectral efectiva, etc.

Esta diferencia entre la intensidad en condiciones ideales y la observada experimentalmente podemos expresarla según el siguiente esquema:

$$I_{\text{verdadera}} = I_{\text{observada}} \times \text{correcciones}, \quad (11)$$

Todas estas correcciones son tratadas con más detalle en el siguiente apartado.

La determinación de los coeficientes de scattering absolutos  $S_j$  para cada banda ha sido efectuado por comparación entre la sección diferencial eficaz de cada banda con la rama Q del modo vibracional del  $N_2$  ( $2331 \text{ cm}^{-1}$ ), la cual es conocida con bastante precisión a través de numerosas determinaciones experimentales [50-54].

La utilización del  $N_2$  como patrón externo ha resultado ser, hasta el presente, el método más fiable frente a otros métodos, como son la comparación con la emisión de un cuerpo negro o por comparación con la emisión Rayleigh de la propia molécula, métodos analizados en la Tesis doctoral de D. Bermejo [21].

La ventaja esencial de este método consiste en que la comparación entre las intensidades del compuesto y la sustancia patrón se puede efectuar sin cambiar nada del enfoque del instrumental, y por lo tanto, la sensibilidad del mismo, pues las medidas se efectúan alternando el contenido de la célula, según la

cadencia muestra-patrón-muestra-,etc., a través de la instalación de vacío.

El valor del coeficiente de scattering absoluto de la rama Q del modo de vibración de  $N_2$ , utilizado en el presente trabajo es [54]:

$$S_{Q,N_2} = (45\bar{\alpha}'^2 + 7\gamma'^2) = 12.25 \pm 0.2 \times 10^{-8} (\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}). \quad (12)$$

### I.3.- CORRECCIONES INSTRUMENTALES.

En este apartado vamos a analizar la influencia sobre los valores observados de los distintos componentes que constituyen el sistema instrumental de excitación-emisión.

Salvo errores de alineamiento óptico, tanto la radiación excitatriz como la radiación observada, sufren unas ligeras variaciones en sus propiedades de intensidad y polarización, debido a los elementos ópticos y electrónicos utilizados para la realización de las medidas.

Estos elementos, en esencia, son los siguientes: a) Lente de enfoque de la radiación incidente, b) Sistema óptico de colección de radiación Raman, c) Función de rendija, d) Eficacia óptica de las redes de difracción, de los espejos y del tubo fotomultiplicador, e) Sistema de conteo de fotones.

#### I.3.1.- Análisis detallado de los elementos con influencia en la medida de S y $\rho$ .

##### a) Enfoque de la radiación incidente.

La intensidad de la radiación observada es proporcional a:

$$I_{\text{obs}} \propto (\vec{e}_{\text{obs}}^* \cdot \alpha' \cdot \vec{e}_{\text{in}})^2, \quad (13)$$

en la que  $\vec{e}_{\text{obs}}$  y  $\vec{e}_{\text{in}}$  son los vectores de polarización de las radiaciones observadas e incidente, respectivamente, y  $\alpha'$  es el ten

sor Raman. La barra horizontal hace referencia al promedio de orientación espacial de las moléculas en estado gaseoso.

Para el caso ideal (Fig. 2), el vector  $\vec{e}_{in}$  es (0 1 0), mientras que el vector  $\vec{e}_{obs}$  está compuesto del (010) y del (0 0 1), lo que conduce a la relación (7).

La lente de enfoque de la radiación incidente utilizada es una lente de 3.5 cm. de distancia focal, cuyo foco se considera foco emisor de la radiación Raman.

La radiación Laser empleada como radiación excitatriz posee, entre otras, las características de: coherencia, monocromaticidad y polarización lineal. La influencia sobre estas características de la lente de enfoque va a ser lo que determine las correcciones a aplicar.

La monocromaticidad no es afectada ostensiblemente al atravesar un elemento óptico, salvo el scattering producido por las moléculas que constituyen el vidrio óptico, y esta reducción es despreciable frente a la radiación excitatriz; las variaciones de coherencia no influyen en el espectro Raman convencional, mientras que las variaciones de polarización sí influirán, pero estas variaciones son prácticamente despreciables [21].

#### b) Sistema de colección de la radiación Raman.

El tratamiento aplicable a la radiación de scattering Raman producido por la muestra es totalmente distinto, pues esta

radiación ha perdido las propiedades de monocromaticidad y coherencia características de la radiación laser.

Para moléculas orientadas aleatoriamente, como son los gases, la intensidad de la radiación observada para la componente  $Z(YZ)X$  es proporcional a  $3\gamma'^2$ , mientras que para la componente  $Z(YY)X$  es proporcional a  $45\bar{\alpha}'^2 + 4\gamma'^2$ , pero, como habíamos indicado anteriormente, cuando observamos esta radiación lo hacemos captando todos los fotones Raman emitidos por la muestra en un ángulo sólido  $\Omega$ , que viene determinado por la abertura del objetivo fotográfico de colección, alejándonos de las condiciones ideales en que  $\Omega \rightarrow 0$ .

Las relaciones que guardan los coeficientes de scattering  $S_{obs}$ , observados con los medibles en condiciones ideales,  $S_o$ , en función del ángulo  $2\phi$  del cono de colección son:

$$S_{obs}^{Z(YY)X} = \frac{1}{4} \left[ \frac{\sin \phi \cos \phi}{\phi} (1-2\rho_o) + 2\rho_o + 3 \right] \cdot S_o^{Z(YY)X}, \quad (14)$$

$$S_{obs}^{Z(YZ)X} = \frac{1}{4} \left[ 5 - \frac{\sin \phi \cos \phi}{\phi} \right] \cdot S_o^{Z(YZ)X}, \quad (15)$$

En nuestro montaje 2, equivale a un radian (Fig. 3); la expresión  $\sin \phi \cdot \cos \phi / \phi$  toma entonces el valor de 0.8415, por lo que de las expresiones (14) y (15) podemos obtener:

$$\rho_{obs} = \frac{4.1585 \cdot \rho_o}{0.317 \cdot \rho_o + 3.8415}, \quad (16)$$

$$S_{obs}^{Z(YY)X} = (0.9604 + 0.0293 \cdot \rho_o) \cdot S_o^{Z(YY)X}, \quad (17)$$

$$S_{obs}^{Z(YZ)X} = 1.0393 \cdot S_O^{Z(YZ)X}, \quad (18)$$

y

$$S_{obs}^{Z(YY)X+Z(YZ)X} = \left[ \frac{0.9604 + 1.1889 \cdot \rho_0}{1 + \rho_0} \right] \cdot S_O^{Z(YY)X+Z(YZ)X}, \quad (19)$$

A partir de éstas, es posible calcular los valores de las magnitudes verdaderas  $S_O$  y  $\rho_0$  en función de las observadas  $S_{obs}$  y  $\rho_{obs}$ , resultando:

$$\rho_0 = \frac{3.8415 \cdot \rho_{obs}}{4.1585 - 0.317 \cdot \rho_{obs}}, \quad (20)$$

$$S_O^{Z(YY)X} = \frac{4.1585 - 0.317 \cdot \rho_{obs}}{3.994 + 0.00018 \cdot \rho_{obs}} \cdot S_{obs}^{Z(YY)X}, \quad (21)$$

$$S_O^{Z(YZ)X} = \frac{1}{1.0393} \cdot S_{obs}^{Z(YZ)X}, \quad (22)$$

$$S_O^{Z(YY)X+Z(YZ)X} = \frac{1.0412 + 0.8825 \cdot \rho_{obs}}{1 + \rho_{obs}} \cdot S_{obs}^{Z(YY)X+Z(YZ)X}, \quad (23)$$

La fiabilidad de estas correcciones ha sido comprobada por su aplicación a la determinación de grados de despolarización de bandas que estuviesen previamente bien determinados como es el caso de la banda de vibración del  $N_2$ , cuyo valor es 0.021, siendo el valor observado 0.023, valor que al aplicarle la corrección concuerda perfectamente con el verdadero. Para el caso de bandas despolarizadas ( $\rho_0 = 0.75$ ), los valores experimentales observados están dentro del intervalo  $0.76 \pm 0.04$ , el cual corres

ponde a un error en las medidas de un 5%, que es la máxima aproximación obtenible experimentalmente con el instrumental utilizado.

c) Función de rendija.

La apertura de las rendijas de un monocromador es responsable de dos efectos: por un lado, determina la resolución espectral con que se trabaja y, por otro, influye en la relación señal/ruido de forma cuadrática, de tal modo que:

$$S/N = F(R(v)^2) \quad , \quad (24)$$

Existen dos conceptos de rendija, el concepto de rendija mecánica, que es su apertura física en unidades de longitud, y el de rendija espectral, que es la resolución que presenta la rendija mecánica como filtro monocromático, expresada, usualmente, en número de ondas.

La correlación entre una y otra rendija está determinada por la denominada función de rendija, siendo en nuestro caso la siguiente:

$$R(v) = \frac{\Delta v}{\Delta x} = \left( -\frac{v^2}{F} \right) \left( d^2 - \frac{1}{4v^2} \right)^{1/2} \quad , \quad (25)$$

donde  $\Delta v$  es la rendija-espectral en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta x$  es la rendija mecánica en  $\text{cm}$ ,  $v$  es el número de ondas de la radiación observada en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $F$  es la longitud focal del monocromador y  $d$  en  $\text{cm}^{-1}$  es el espaciado de la red de difracción. Para nuestro caso  $d=1/1500\text{cm}$

y  $F=100$  cm.

La relación señal-ruido depende de la anchura de la rendija espectral o rendija efectiva, por lo que dicha relación será función del número de ondas a que estemos trabajando.

Los valores de dicha función están tabulados en el apéndice (Tabla LI, Figura 37).

d) Eficiencia de las redes de difracción y sensibilidad espectral del tubo fotomultiplicador.

La función  $\sigma(\nu)$  que engloba todos los conceptos que influyen en la transmitancia global del monocromador debiera ser teóricamente igual al producto de las curvas de eficiencia de las redes (Fig. 4), reflectancia de espejos, y de la eficiencia del tubo fotomultiplicador (Fig. 6). Como algunos de estos factores no se conocen con precisión suficiente, ha sido necesario el utilizar un calibrado experimental de la eficiencia global del sistema. Dicho calibrado estaba efectuado con anterioridad, siguiendo dos métodos distintos; el primero consistía en comparar la radiación de una lámpara calibrada en todo el intervalo de frecuencias de trabajo, respecto a la radiación detectada por el instrumento (D. Bermejo, Tesis [21]), y el segundo método [20], consiste en comparar la relación  $I_{\text{Stokes}}/I_{\text{Antistokes}}$  que presenta una banda de una muestra determinada cuando ésta es excitada por diversas líneas de emisión del laser, de tal forma, que se abarque el intervalo de frecuencias normal de trabajo. Los resultados de ambos métodos son coincidentes dentro del 5%, en el



intervalo común.

El valor de la función  $\sigma(v)$  se encuentra tabulado en la Tabla L (Figura 36) del Apéndice.

e) Sistema de conteo de fotones.

Se ha comprobado la linealidad del sistema de conteo de fotones en el intervalo 100-30,000 cps. Como quiera que siempre se mide dentro de ese intervalo, no ha sido necesario aplicar corrección alguna por este concepto.

## II.- TEORIA DE POLARIZABILIDADES DE ENLACE.

Se ha indicado en el capítulo I (Ecuaciones 7 y 8), que las intensidades y grados de despolarización que caracterizan a los 3N-6 (3N-5, si es lineal la molécula) modos normales  $Q_j$  de una molécula de N átomos son fácilmente expresables en términos de la traza ( $\bar{\alpha}'$ ) y anisotropía ( $\gamma'$ ) del tensor derivado de la polarizabilidad,  $\alpha$ , respecto a dicha coordenada normal  $Q_j$ .

Este tensor viene definido como

$$\alpha'_j = \frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} = \begin{pmatrix} \alpha'_{xx,j} & \alpha'_{xy,j} & \alpha'_{xz,j} \\ \alpha'_{yx,j} & \alpha'_{yy,j} & \alpha'_{yz,j} \\ \alpha'_{zx,j} & \alpha'_{zy,j} & \alpha'_{zz,j} \end{pmatrix}, \quad (26)$$

donde x, y, z hacen referencia al sistema de ejes fijos en la molécula. En el efecto Raman normal este tensor es simétrico, y su traza y anisotropía están definidas como:

$$\bar{\alpha}'_j = 1/3 \cdot (\alpha'_{xx,j} + \alpha'_{yy,j} + \alpha'_{zz,j}), \quad (27)$$

y

$$\gamma'^2 = (1/2) \cdot [(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{xx} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2] + 3[\alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{xz} + \alpha'^2_{yz}], \quad (28)$$

respectivamente. Estas magnitudes son invariantes moleculares

frente a rotaciones del sistema de ejes de la molécula respecto del sistema de ejes del laboratorio.

El tensor  $\partial\alpha/\partial Q_j$  es en la actualidad difícilmente calculable por vía mecanocuántica, existiendo la alternativa de usar una descripción paramétrica como aproximación al cálculo. En la práctica, esta descripción paramétrica es más asequible a través del cálculo del tensor derivado de la polarizabilidad respecto de un conjunto de coordenadas de simetría ( $\partial\alpha/\partial S_i$ ), de tal forma que

$$\frac{\partial\alpha}{\partial Q_j} = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\partial\alpha}{\partial S_i} \cdot \frac{\partial S_i}{\partial Q_j}, \quad (29)$$

siendo  $\partial S_i/\partial Q_j$ , por definición, los elementos de la matriz  $\Pi$  de vectores propios vibracionales, por lo que

$$\frac{\partial\alpha}{\partial Q_j} = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\partial\alpha}{\partial S_i} \cdot L_{ij}, \quad (30)$$

Los elementos  $L_{ij}$  de la matriz  $\Pi$  son calculados a partir de las constantes de fuerza mediante el formalismo de Wilson [1,2] mientras que los elementos  $\partial\alpha/\partial S_i$  se pueden obtener a partir de la formulación de Montero-Del Río [10], en función de los parámetros electroópticos de enlace.

En dicha formulación los tensores  $\partial\alpha/\partial S_i$  se expresan como suma de dos términos. El primero contiene la contribución más importante, denominada "aproximación de orden cero", y que es consecuencia directa de la variación de la polarizabilidad de la molécula cuando ésta sufre una determinada deforma-

ción, sin incluir interacciones entre enlaces. La inclusión de estas interacciones en el segundo término constituye la aproximación de orden uno.

La expresión general de la derivada de la polarizabilidad molecular respecto de la coordenada de simetría  $S_i$ , es según esta formulación

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_i} = \sum_k T_k^+ (\alpha'_x, \alpha'_y, \alpha'_z) \xi_{ki} \cdot T_k + \sum_k T_k^+ \left( \sum_{j \neq k} U_{ij} \cdot \frac{\partial \alpha_k}{\partial q_j} \right) T_k, \quad (31)$$

estando extendido el sumatorio a los enlaces de la molécula.

$T_k$  son las matrices de cosenos directores, que relacionan los sistemas de ejes  $(X, Y, Z)$  de la molécula con los  $(x, y, z)_k$  de cada enlace. Para un enlace con una polarizabilidad  $\alpha_k$  definida como

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} \alpha & & \\ & \beta & \\ & & \gamma \end{pmatrix}, \quad (32)$$

$\alpha'_x, \alpha'_y, \alpha'_z$  son las derivadas de la polarizabilidad de enlace respecto de las coordenadas polares  $\theta_y, \theta_x$  y  $z$  respectivamente, cuya forma viene dada por:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \theta_y} = \begin{pmatrix} & \gamma - \alpha \\ \gamma - \alpha & \end{pmatrix}; \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \theta_x} = \begin{pmatrix} & \gamma - \beta \\ \gamma - \beta & \end{pmatrix}; \quad \frac{\partial \alpha}{\partial z} = \begin{pmatrix} \alpha' & & \\ & \beta' & \\ & & \gamma' \end{pmatrix}, \quad (33)$$

$\xi_{ki}$  son los denominados vectores desplazamiento, que describen la participación del enlace  $k$  en la distorsión correspondiente a la coordenada de simetría  $S_i$  y están definidos como:

$$\xi_{ki} = \begin{bmatrix} \Delta\theta_y \\ \Delta\theta_x \\ \Delta z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\Delta x_b - \Delta x_a)/r_k \\ (\Delta y_b - \Delta y_a)/r_k \\ (\Delta z_b - \Delta z_a) \end{bmatrix}_{ki}, \quad (34)$$

donde  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  y  $\Delta z$  son los desplazamientos, en el sistema de eje cartesianos del enlace, de cada uno de los átomos del enlace a-b, en la coordenada de simetría  $S_1$ , y  $r_k$  la longitud del enlace.

El producto escalar simbólico

$$\{\alpha'_x, \alpha'_y, \alpha'_z\} \cdot \xi_{ki}, \quad (35)$$

nos da la contribución de cada una de las derivadas de polarizabilidad de enlace a la variación de la polarizabilidad molecular

El cálculo de los vectores  $\xi_k$  se efectúa teniendo en cuenta que

$$\begin{bmatrix} \Delta x_b - \Delta x_a \\ \Delta y_b - \Delta y_a \\ \Delta z_b - \Delta z_a \end{bmatrix}_{ki} = T_k \cdot \begin{bmatrix} \Delta X_b - \Delta X_a \\ \Delta Y_b - \Delta Y_a \\ \Delta Z_b - \Delta Z_a \end{bmatrix}_{ki}, \quad (36)$$

siendo  $T$  la transformación que nos pasa del sistema de ejes cartesianos de la molécula al sistema de ejes cartesianos fijados en el enlace.

Los desplazamientos  $\Delta X_j$ ,  $\Delta Y_j$  y  $\Delta Z_j$  en el sistema de ejes  $(X,Y,Z)$  de la molécula, se obtienen mediante la expresión siguiente:

$$\begin{bmatrix} \Delta X_j \\ \Delta Y_j \\ \Delta Z_j \end{bmatrix} = \mu_j \cdot B_j^+ (G^{-1})_i, \quad (37)$$

donde  $\mu_j$  es el inverso de la masa del átomo  $j$  ;  $B_j^+$  son las tres filas de la matriz  $B^+$  (una para cada coordenada cartesiana), que relaciona las coordenadas cartesianas con las coordenadas de simetría, y  $G_i^{-1}$  es la columna de la matriz de energías cinéticas, correspondiente a la coordenada de simetría  $S_i$ .

En definitiva, cuando una molécula efectúa una distorsión definida por la coordenada de simetría  $S_i$ , cada enlace se ve afectado, tanto en su longitud como en su orientación, respecto de la posición de equilibrio. Estas distorsiones afectarán a la polarizabilidad de enlace y por aplicación de la hipótesis de aditividad de Volkenstein [6], en la cual la polarizabilidad molecular se obtiene como suma de las contribuciones de cada uno de los enlaces, se obtiene la variación de la polarizabilidad molecular, en la aproximación de orden cero para la coordenada de simetría  $S_i$ .

En la aproximación de primer orden, se introduce la variación que sufre la polarizabilidad de un enlace debido a todos los posibles movimientos que pueden efectuar las distintas partes de la molécula. Esta interacción es tanto mayor cuanto más próximo esté al enlace el movimiento perturbador.

Estas interacciones se pueden evaluar a partir del tensor  $\partial\alpha_k/\partial q_j$  que determina la variación de los valores propios

de la polarizabilidad del enlace  $k$  con la coordenada interna  $q_j$ , exceptuando la correspondiente a la tensión del propio enlace  $k$ , ya incluida en la aproximación de orden cero.

Si consideramos al enlace entre los átomos a-b aislado, los orbitales que describen el enlace tienen simetría cilíndrica. Bajo esta consideración y suponiendo que no existen distorsiones apreciables al formar parte de una molécula, las expresiones (32) y (33) se transforman en:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} \alpha & & \\ & \alpha & \\ & & \gamma \end{pmatrix}_k, \quad (38)$$

y

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial \theta_y} = \begin{pmatrix} & \gamma - \alpha & \\ \gamma - \alpha & & \end{pmatrix}_k, \quad \frac{\partial \alpha_k}{\partial \theta_x} = \begin{pmatrix} & \gamma - \alpha & \\ \gamma - \alpha & & \end{pmatrix}_k,$$

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial z} = \begin{pmatrix} \alpha' & & \\ & \alpha' & \\ & & \gamma' \end{pmatrix}, \quad (39)$$

mientras que los términos  $\partial \alpha_k / \partial q_j$  quedan:

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial q_j} = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}_{k_j}, \quad (40)$$

siendo los parámetros  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  y  $\gamma - \alpha$  los denominados parámetros electroópticos de enlace de orden cero, mientras que los  $\partial \alpha_k / \partial q_j$  son los parámetros electroópticos de enlace de primer orden.

Conociendo un conjunto de éstos que caractericen a los enlaces C-C y C-H, junto con las interacciones intramoleculares de estos enlaces con sus contiguos, y trabajando bajo la hipótesis de la transferibilidad de los parámetros electroópticos, podríamos reproducir los valores de  $\partial\alpha/\partial Q_j$  para todo tipo de hidrocarburos saturados y sus derivados deuterados. (La sustitución isotópica no se considera causante de perturbaciones en las características del enlace).

De lo expuesto anteriormente se deduce que para obtener el tensor  $\partial\alpha/\partial Q_j$ , responsable de las intensidades del efecto Raman, es preciso partir de dos colecciones de datos independientes entre sí, a saber: los parámetros electroópticos de enlace y los coeficientes  $L_{ij}$  de la matriz de vectores propios vibracionales.

El presente trabajo trata, en gran medida, de la resolución del problema inverso; es decir, partiendo de los invariantes  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$ , obtenidos experimentalmente para una serie de bandas asociadas a los modos normales de vibración  $Q_j$  en una molécula y sus derivados deuterados, calcular la colección de parámetros electroópticos de enlace que mejor reproducen dichos invariantes del tensor  $\partial\alpha/\partial Q_j$ .

En cuanto a la obtención de la matriz  $L$ , es un problema que no está bien resuelto actualmente para la inmensa mayoría de las moléculas, encontrándose en esta situación las moléculas con las que vamos a trabajar, sobre todo las de mayor peso molecular.



El método actual para el cálculo de la matriz  $L$  se efectúa a partir de la matriz de constantes de fuerza moleculares. Para la obtención de esta matriz  $F$  se utilizan únicamente frecuencias experimentales de vibración, datos a todas luces insuficientes, pues la matriz  $F$  tiene unas dimensiones de  $3N - 6$  por  $3N - 6$ , mientras que frecuencias de vibración solo es posible conocer un máximo de  $3N - 6$  por molécula.

### III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ETANO Y DERIVADOS DEUTERADOS.

Uno de los fines del presente trabajo es la determinación de un conjunto de parámetros electroópticos de enlace para el enlace C-C y el enlace C-H, de tal forma que a partir de ellos sea posible el cálculo de intensidades y grados de despolarización de diversos hidrocarburos saturados, con objeto de comprobar la transferibilidad de dichos parámetros entre moléculas semejantes.

De acuerdo con estos planteamientos, el esquema de trabajo ha sido el siguiente:

a) Partimos de los parámetros electroópticos del enlace C-H, conocidos a través de las medidas de secciones eficaces absolutas y de los cálculos efectuados anteriormente en el Departamento para la molécula del  $\text{CH}_4$  y sus derivados deuterados [4].

b) Determinación experimental de las secciones eficaces (o de los coeficientes de scattering) absolutas y grados de despolarización, por modos normales, de las moléculas de mayor simetría: Etano  $\text{D}_0(\text{D}_{3d})$ , Etano  $\text{D}_6(\text{D}_{3d})$  y Etano 1,1,1- $\text{D}_3(\text{C}_{3v})$ .

c) Ajuste por medio de los programas de cálculo XISS, TENS e IRAM de los parámetros del enlace C-C y refinado de los del enlace C-H para que satisfagan los valores experimentales citados en el punto b).

d) Determinación experimental, por zonas, de las secciones eficaces (o de los coeficientes de scattering) absolutas y grados de despolarización de los restantes etanos deuterados no incluidos en el punto b), a saber:

Etano 1-D<sub>1</sub> (C<sub>s</sub>)  
Etano 1,1-D<sub>2</sub> (C<sub>s</sub>)  
Etano 1,2-D<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>+C<sub>2h</sub>)  
Etano 1,1,2-D<sub>3</sub> (C<sub>s</sub>+C<sub>1</sub>)  
Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub> (C<sub>2h</sub>+C<sub>2</sub>)  
Etano 1,1,1,2-D<sub>4</sub> (C<sub>s</sub>)  
Etano D<sub>5</sub> (C<sub>s</sub>)

e) Cálculo teórico de coeficientes de scattering absolutos y grados de despolarización de las moléculas citadas anteriormente, como comprobación de la bondad de los parámetros calculados en el punto c).

f) Predicción teórica de las características espectrales de las moléculas de Propano y n-Butano.

g) Determinación experimental de los coeficientes de Scattering y grados de despolarización del espectro Raman de las moléculas de Propano y Butano y comparación con los resultados teóricos del punto f).

Para la realización del punto b) se han efectuado cinco series de registros de las bandas del espectro en las condiciones experimentales (Z(YZ)X + Z(YY)X), Z(YZ)X y Z(YY)X, a

parir de las cuales ha sido posible determinar los coeficientes de scattering absolutos y grados de despolarización en la fona descrita en el capítulo I

En una primera etapa la medida se ha hecho por zonas para, posteriormente, efectuar una descomposición tentativa por modos aislados, lo más realista posible.

Las magnitudes  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$ , que caracterizan al tensor derivada de polarizabilidad son independientes entre sí. Esta característica comporta una serie de ventajas y algunos inconvenientes. Las ventajas están más centradas en el campo teórico, mientras que los inconvenientes lo están en el campo experimental, ya que el espectro de muchas moléculas presenta modos normales de vibración, a frecuencias muy próximas entre sí, a menudo indistinguibles dentro de los límites de resolución actuales.

Existen algunas posibilidades para resolver este problema, tales como recurrir a espectros de alta resolución o efectuar cálculos de contornos para alguno de los modos, de manera que sea posible conocer, por diferencia, los restantes. Esto, sin embargo, rara vez permite resolver satisfactoriamente el problema del solapamiento en la práctica, pues, frecuentemente, nos encontramos con que alguno de los modos de vibración tiene una intensidad tan pequeña, que en las drásticas condiciones experimentales de un espectro de alta resolución es totalmente imposible discernir entre la señal y el ruido.

El cálculo de contornos, cuestión siempre sumamente laboriosa, tropieza con el problema de la falta de parámetros moleculares suficientemente exactos (momentos de inercia, constantes de Coriolis, campos de fuerza, etc.) y en última instancia, no deja de ser una interpretación teórica de una medida experimental.

En vista de estas limitaciones, el camino usual para el tratamiento de estos casos es una descomposición subjetiva, en función del número de modos que existan y en función del tipo de moléculas, que naturalmente depende mucho de la experiencia del experimentador. El error que se puede cometer es bastante grande, aunque se puede estimar una cota superior basándose en el grado de despolarización y la intensidad global de la zona.

Para las moléculas citadas en el apartado b) (página 37), cada una de las zonas del espectro en que hay solapamiento de modos, están compuestas por sólo dos modos fundamentales de vibración, uno simétrico y otro antisimétrico. Como cada modo está caracterizado por dos magnitudes escalares (la traza y la anisotropía) o por sus magnitudes experimentales directamente medibles, la intensidad y el grado de despolarización, esto significa que cada zona está caracterizada por un total de cuatro magnitudes independientes. Si denominamos a los dos modos cuyas bandas solapan, modo 1 y modo 2, estas cuatro magnitudes las podemos representar como  $\bar{\alpha}_1^2$ ,  $\bar{\alpha}_2^2$ ,  $\gamma_1^2$  y  $\gamma_2^2$ . Si suponemos que el modo asimétrico es el modo 2, esto implica que  $\bar{\alpha}_2$  es cero por simetría ( $\rho_2=0.75$ ), por lo que el sis

tema está determinado por sólo tres magnitudes,  $\bar{\alpha}|^2$ ,  $\gamma|_1^2$  y  $\gamma|_2^2$ .

Sin embargo, experimentalmente sólo podemos acceder a dos magnitudes  $\alpha|_1^2$  y  $\gamma|_1^2 + \gamma|_2^2$ , por lo cual nos vemos forzados a estimar subjetivamente, bien  $\gamma|_1^2$  o  $\gamma|_2^2$ . Así hemos procedido para la medida de estos compuestos, indicando en el caso más desfavorable el máximo error posible cometido, que en las bandas despolarizadas o de muy baja intensidad el error puede llegar al 200%.

Un problema adicional aparece en las zonas de vibraciones de tensión C-H y C-D, dificultad que es característica de los grupos CH<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>, y combinaciones intermedias. El problema consiste en que en estas zonas, los modos fundamentales se encuentran fuertemente acoplados con los sobretonos y bandas de combinación de los modos de vibración correspondientes a las flexiones definidas por estos enlaces. Esto se traduce en el espectro en la aparición en estas zonas de unas bandas formadas por múltiples picos que corresponden al solapamiento de las bandas de los modos fundamentales con sobretonos y bandas de combinación "agrandados por el robo" de parte de la intensidad de los modos fundamentales, a través de procesos de resonancia.

Hemos supuesto que la intensidad del conjunto de bandas resonantes es estable frente a la resonancia, y que de no existir ésta, la intensidad de los sobretonos y bandas de combinación es despreciable frente a la que muestran los modos fundamentales, por lo que no se comete gran error si asignamos

toda la intensidad medida a dichos modos fundamentales.

Pensamos que esta aproximación no ha de contribuir con más de un 3% de error a la determinación de los parámetros de enlace, incremento de error inevitable, hasta que no se encuentre puesta a punto una teoría anarmónica para el cálculo de intensidades de sobretonos [22] y bandas de combinación, y hasta que no existan campos de fuerza anarmónicos fiables.

### III.1.- DESCRIPCION DE LOS ESPECTROS RAMAN DEL ETANO Y DE SUS DERIVADOS DEUTERADOS EN FASE GASEOSA.

La obtención de los espectros descritos a continuación se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones: La excitación de las muestras ha sido realizada por la radiación monocromática de 514.5 nm. del Laser de  $\text{Ar}^+$ , con una potencia de radiación del orden de 1500 mW. El número de ondas correspondiente a dicha línea en el vacío es de  $19429.9 \text{ cm}^{-1}$ , pero en nuestro monocromador, debido a pequeños desajustes, aparece a  $19430.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Esta emisión laser va acompañada de un satélite a  $\nu_{\text{exp}} = 19445 \text{ cm}^{-1}$ , con una potencia aproximada del 5%, pudiendo llegar a ser menor según el ajuste del resonador del laser. Esta pequeña emisión provoca la aparición de un hombro a  $-15 \text{ cm}^{-1}$  en la zona de bajas frecuencias, más visible cuanto menor sea la anchura media y más intensa sea la banda.

Los registros han sido divididos en cinco zonas,

cuyos números de ondas medias aproximados son los siguientes:

zona A	~	2900 cm <sup>-1</sup>
zona B	~	2100 cm <sup>-1</sup>
zona C	~	1400 cm <sup>-1</sup>
zona D	~	900 cm <sup>-1</sup>
zona E	~	620 cm <sup>-1</sup> ,

siendo los límites exactos de estas zonas característicos para cada compuesto.

Estas zonas son las únicas en las que claramente es posible medir con precisión la intensidad y grado de despolarización globales. Sin embargo, cada zona está compuesta por uno o más modos fundamentales de vibración, así como posibles sobretonos y bandas de combinación. Excepto en aquellos casos en que sea posible efectuar las medidas en espectros de alta resolución, en los demás, la descomposición de la envolvente en sus diversos componentes es bastante subjetiva.

En cualquiera de los casos y considerando el actual estado del arte, se acepta como una buena precisión cuando el error experimental (para una zona completa) está alrededor del 10%.

La asignación de los espectros se ha llevado a cabo a través de la correspondencia existente entre el número de ondas medido experimentalmente y el calculado teóricamente. El campo de fuerzas necesario para el cálculo de los números de ondas ha sido tomado de la literatura, efectuando un estudio



entre los disponibles [16,18,19] para escoger aquél que proporcionara una mayor seguridad en cuanto a la fiabilidad de los resultados proporcionados. Como resultado de este estudio nos hemos decidido por el campo de fuerzas publicado por Duncan [18] en 1964.

Este dato es de suma importancia pues no sólo los números de ondas dependen del campo de fuerzas sino que indirectamente es el camino para conocer la matriz  $\Pi$ , o matriz de coordenadas normales, necesaria para el cálculo de las intensidades y obtención de parámetros electroópticos.

Por otra parte nos hemos encontrado en la literatura dos nomenclaturas distintas para la asignación. La primera, más clásica, es la utilizada por Kovalev [17] y por Van Riet [23] en los trabajos publicados en 1957. En ellos el nombre de cada banda está asociado con el tipo de vibración que representa, de tal forma que, por ejemplo, si en el Etano  $D_0$  la vibración que posee un mayor tanto por ciento de participación de la vibración de tensión C-C es la denominada  $\nu_3$ , todas las vibraciones que sean semejantes a ésta en cada derivado deuterado también se denominan  $\nu_3$ . La segunda nomenclatura, más actual (1971) es la introducida por Shimanouchi [19]. En esta nomenclatura los números de ondas de cada derivado isotópico son ordenadas de mayor a menor y por especies de simetría, asignándoles entonces el número de banda que le corresponda.

Para este trabajo se ha utilizado la primera nomenclatura, algo más complicada pero más descriptiva del modo de

vibración a que nos referimos a lo largo de toda la serie de derivados deuterados.

En cuanto a la determinación experimental del número de ondas de cada modo normal de vibración, lejos de intentar buscar el valor real, hemos dado el que se podrá medir con una resolución de  $7.5 \text{ cm}^{-1}$ , lo que implica que en el mejor de los casos sólo hemos podido medir con una precisión de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  para las bandas fuertemente polarizadas que, en general, coinciden con las de menor anchura media. Para las bandas despolarizadas (contorno muy ancho), cuando existía la certeza de que sólo aparecía una única banda, hemos podido determinar su posición con una precisión de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y, cuando no existía esa certeza, hemos optado por no dar la posición respectiva de cada una de las posibles bandas que estaban incluidas en dicha envolvente.

### III.1.1. Compuestos con un sólo confórmero

Se incluye en este apartado aquellos derivados deuterados del etano que partiendo de una de las posiciones de equilibrio, al efectuar un giro de  $\pm 120^\circ$  entorno al eje C-C, el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula en su posición actual no ha cambiado respecto al de la posición anterior.

Estos compuestos son: Etano  $D_0$  ( $D_{3d}$ ). Etano  $D_6$  ( $D_{3d}$ ), Etano 1,1,1- $D_3$  ( $C_{3v}$ ), Etano  $D_1$  ( $C_s$ ). Etano 1,1- $D_2$  ( $C_s$ ), Etano 1,1,1-2- $D_4$  ( $C_s$ ) y Etano  $D_5$  ( $C_s$ ).

a) Etano  $D_3$

En el espectro de este compuesto (fig.7 v 8), solo aparecen bandas en tres de las cinco zonas mencionadas en el apartado anterior.

Esta molécula pertenece al grupo puntual de simetría  $D_{3d}$  y la descomposición por representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría es:

$$\Gamma = 3 A_{1g}(R) + 1 A_{1u}(\text{inactiva}) + 2 A_{2u}(\text{IR}) \\ + 3 E_u(\text{IR}) + 3 E_g(R)$$

Los límites de las zonas de integración para esta molécula son:

Zona A entre  $2700 \text{ cm}^{-1}$  y  $3100 \text{ cm}^{-1}$

Zona C entre  $1250 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$

Zona D entre  $850 \text{ cm}^{-1}$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$

En la zona A aparecen los modos normales  $\nu_1(A_{1g})$  y  $\nu_{10}(E_g)$  (Tabla I), que corresponden a las tensiones simétricas y antisimétricas de los enlaces C-H. En el espectro se muestra un fuerte acoplamiento por resonancia de Fermi con los sobretonos y bandas de combinación de las flexiones H-C-H de las especies activas e inactivas en el espectro Raman pero cuyos sobretonos y bandas de combinación contengan a la especie  $A_{1g}$  y/o  $E_g$ .

El doblete de bandas intensas a  $2950 \text{ cm}^{-1}$  y  $2891 \text{ cm}^{-1}$  se puede asignar como  $\nu_1(A_{1g})$  en fuerte resonancia con  $2\nu_{10}(A_{1g} \pm E_g)$  y/o  $2\nu_{11}(A_{1g} \pm E_g)$ . También en resonancia pero mucho

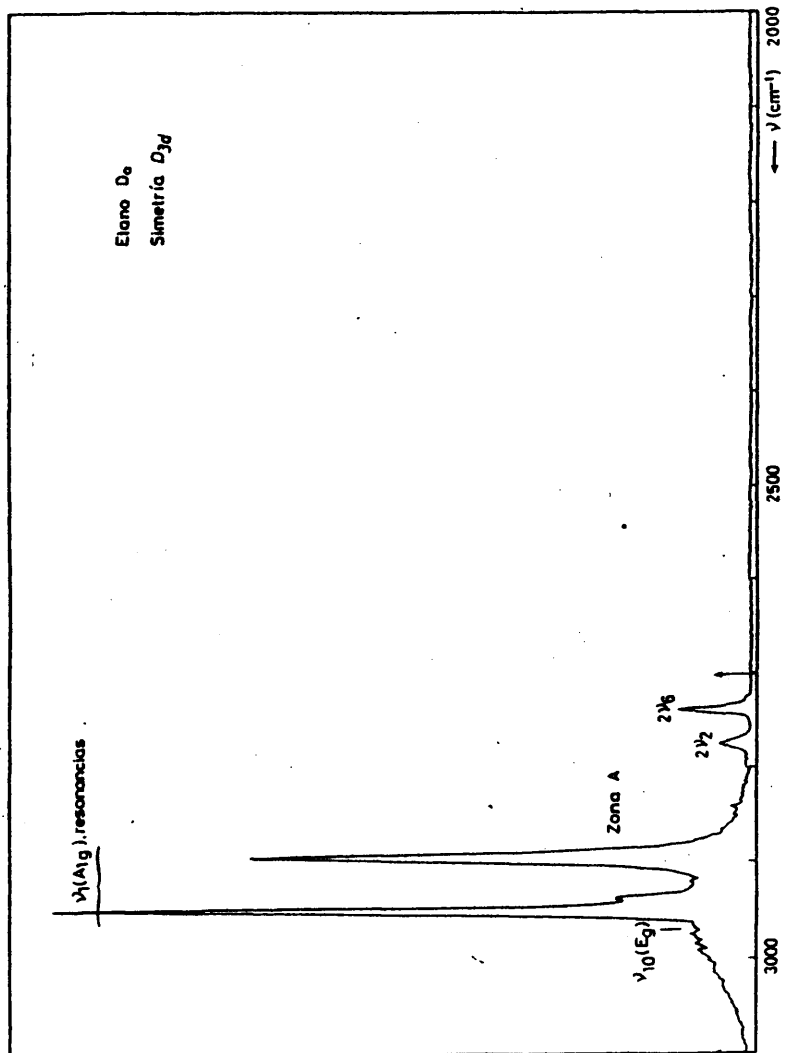


FIGURA 7; Espectro Raman del Gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{u}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

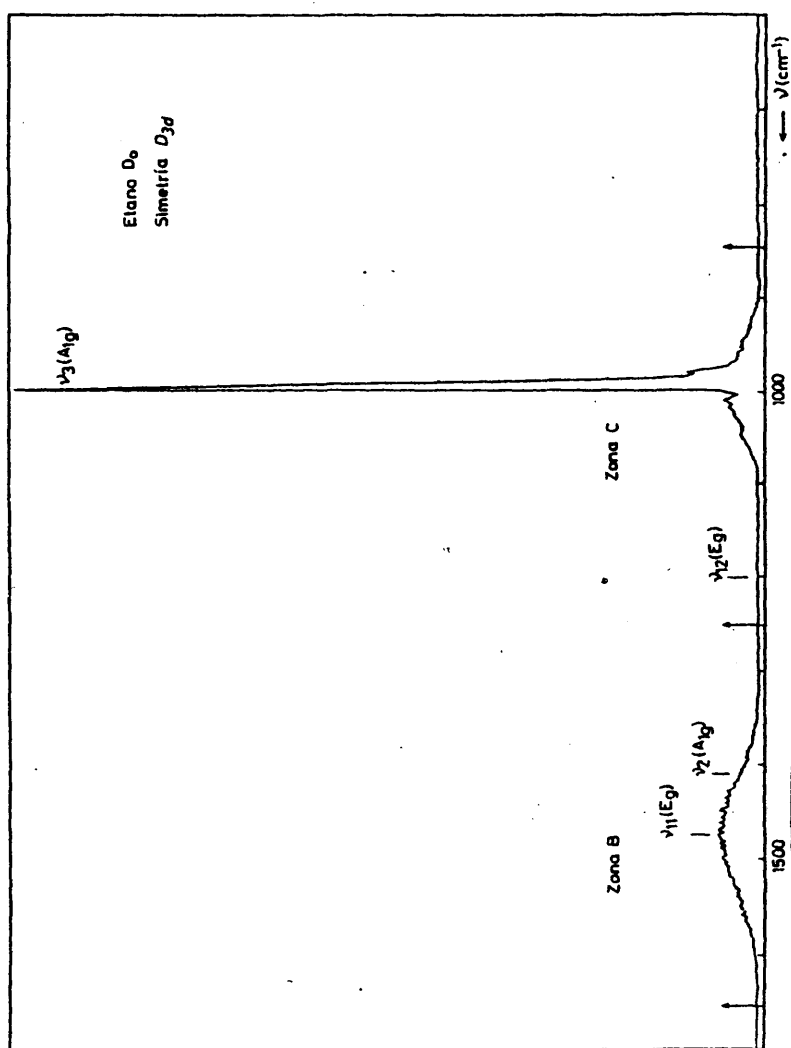


FIGURA 8 ; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \tilde{\nu}_1^2 + 7 \tilde{\nu}_2^2$ .

TABLA I. Número de ondas( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales fundamentales del Etano  $\text{D}_0$ , en estado gaseoso.

Modo	Otros autores		Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado	
$\nu_1 (\text{A}_{1g})^a$	$\nu_a$ 2953.7 <sup>b</sup>	2950 $\pm$ 2	2914	
	$\nu_b$	2891 $\pm$ 2		
$\nu_2 (\text{A}_{1g})$	1388.4 <sup>c</sup>	1388 $\pm$ 5	1406	
$\nu_3 (\text{A}_{1g})$	994.8 $\pm$ 0.2 <sup>c</sup>	995 $\pm$ 2	1000	
$\nu_4 (\text{A}_{1u})$	289			
	(289) <sup>d</sup>	NA	289	
	(275) <sup>e</sup>			
$\nu_5 (\text{A}_{2u})$	(2895.79 $\pm$ 0.07) <sup>f</sup>			
	(2894) <sup>e</sup>	NA	2913	
$\nu_6 (\text{A}_{2u})$	(1379.19 $\pm$ 0.02) <sup>f</sup>			
	(1379) <sup>e</sup>	NA	1391	
	(1379.163 $\pm$ 0.004) <sup>f</sup>			
$\nu_7 (\text{E}_u)$	(2995.48 $\pm$ 0.05) <sup>f</sup>			
	(2989) <sup>d</sup>			
	(2985.35) <sup>h</sup>	NA	2998	
	(2985.39) <sup>i</sup>			
$\nu_8 (\text{E}_u)$	(1472.2 $\pm$ 0.2) <sup>f</sup>			
	(1480) <sup>d</sup>	NA	1485	
	(1471.634 $\pm$ 0.009) <sup>g</sup>			
$\nu_9 (\text{E}_u)$	(821.60 $\pm$ 0.01) <sup>f</sup>			
	(821) <sup>d</sup>	NA	823	
$\nu_{10} (\text{E}_g)$	2968.69 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>	2975 $\pm$ 10	2967	
$\nu_{11} (\text{E}_g)$	1468.1 $\pm$ 0.2 <sup>b</sup>	1470 $\pm$ 10	1475	
$\nu_{12} (\text{E}_g)$	1190 <sup>f</sup>	1195 $\pm$ 10	1202	

Entre paréntesis, medidas en IR.

NA, modos no activos en Raman.

a) modo  $\nu_1$  en resonancia probablemente con  $2\nu_8$  y/o  $2\nu_{11}$  ;

b) ref[24]; c) ref[25]; d) ref[26]; e) ref[17]; f) ref[27];

g) ref[28]; h) ref[29]; i) ref[30]; j) Calculado con el campo de fuerzas de referencia [18].

menos intensa aparecen dos picos hacia  $2740\text{ cm}^{-1}$  y  $2775\text{ cm}^{-1}$  que se asignan como  $2\nu_g (A_{1g})$  y  $2\nu_2 (A_{1g})$ .

La zona C corresponde fundamentalmente a vibraciones de flexión y se asignan con facilidad los modos  $\nu_2 (A_{1g})$  y  $\nu_{11} (E_g)$ , siendo la intensidad que presenta  $\nu_2 (A_{1g})$  despreciable frente a la de  $\nu_{11} (E_g)$ .

Hacia  $1190\text{ cm}^{-1}$  aparece muy débilmente el modo asignado como  $\nu_{12} (E_g)$  el cual, debido a ser despolarizado y con muy baja intensidad, es prácticamente inapreciable sobre el espectro.

El modo fundamental  $\nu_1 (A_{1g})$ , considerado como la vibración de tensión del enlace C-C (debido a su mayor participación en el modo normal), aparece hacia  $995\text{ cm}^{-1}$  siendo la vibración de mas bajo número de ondas observable en el espectro en las condiciones instrumentales de este aparato.

b) Etano  $D_6$  (Figuras 9 y 10)

La simetría de este compuesto es idéntica a la del Etano  $D_0$  y por lo tanto también lo es su distribución de modos normales (tabla II).

Este compuesto solo presenta bandas en tres de las zonas espectrales definidas anteriormente, siendo sus límites - los siguientes:

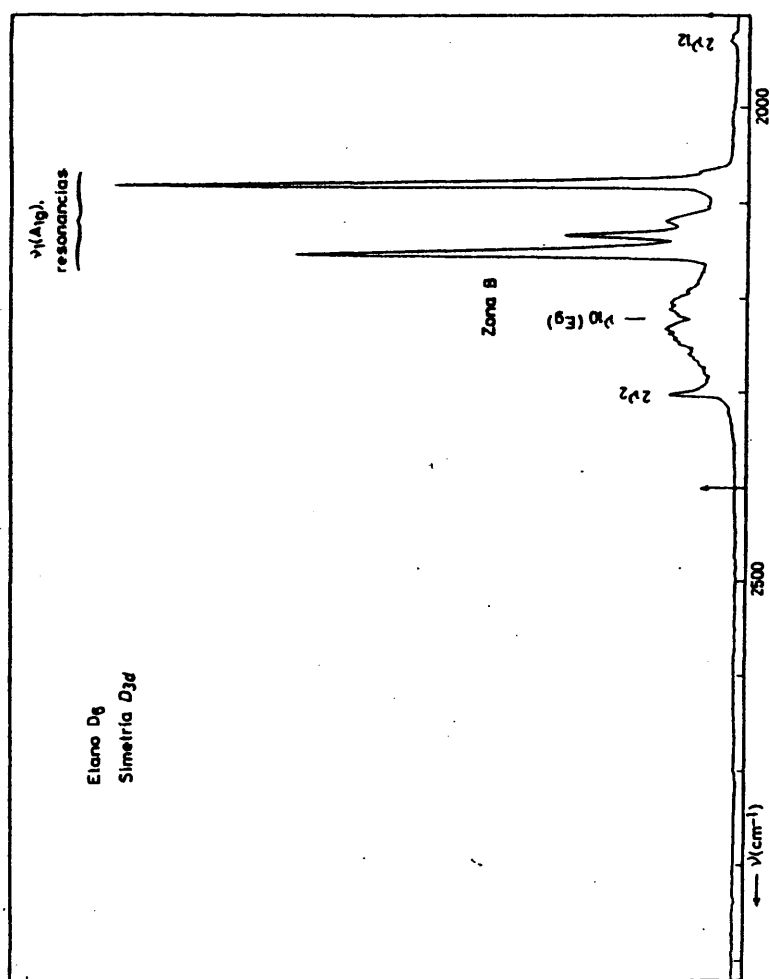


FIGURA 9 ; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{A}^2 + 7 \gamma^2$ .



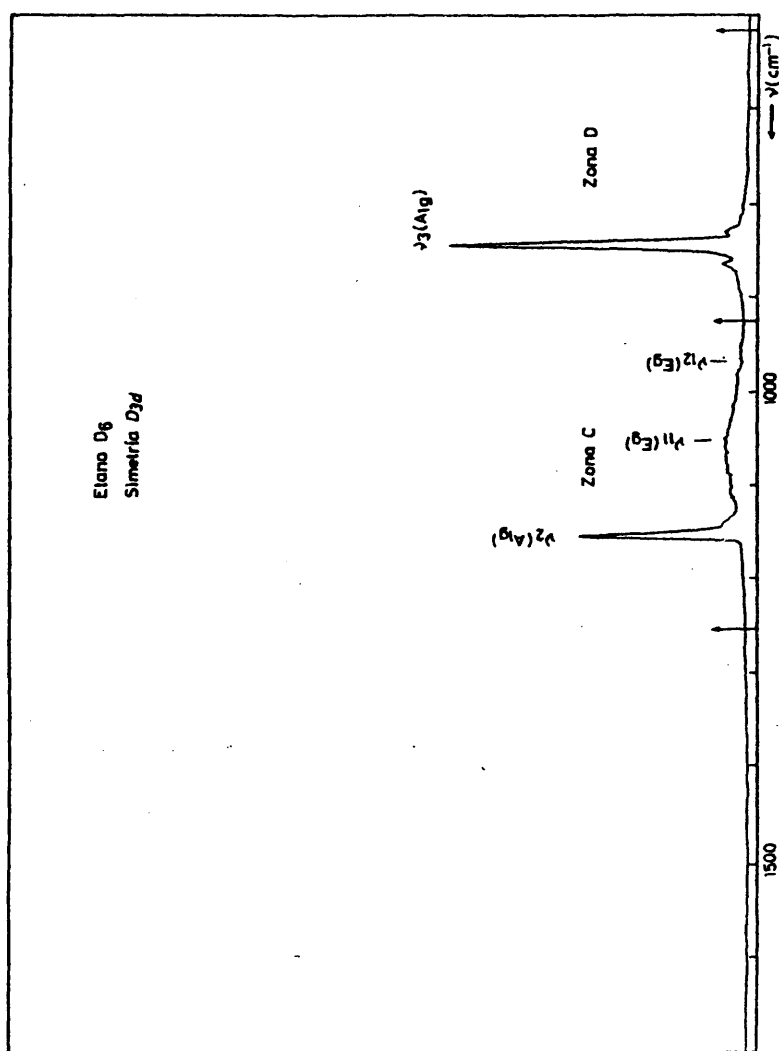


FIGURA 10: Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{D}_1^2 + 7 \gamma_1^2$ .

TABLA II. Número de ondas de los modos vibracionales fundamentales del Etano  $D_6$ , en estado gaseoso.

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>h</sup>
$\nu_1(A_{1g})^a$	$\nu_a$   2152 $\pm$ 2	2152 $\pm$ 2	
	$\nu_b$   2083 <sup>b</sup>	2080 $\pm$ 2	2102
$\nu_2(A_{1g})$	1154.50 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>	1150 $\pm$ 2	1155
$\nu_3(A_{1g})$	842.97 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup>	840 $\pm$ 2	845
$\nu_4(A_{1u})$	(200) <sup>c</sup>		
	(200) <sup>d</sup>	NA	204
	(208) <sup>e</sup>		
$\nu_5(A_{2u})$	(2087.40 $\pm$ 0.004) <sup>f</sup>		
	(2087) <sup>d</sup>	NA	2090
$\nu_6(A_{2u})$	(1077.1) <sup>g</sup>		
	(1072) <sup>d</sup>	NA	1063
$\nu_7(E_u)$	(2236) <sup>d</sup>	NA	2226
$\nu_8(E_u)$	(1081.30 $\pm$ 0.05) <sup>f</sup>		
	(1102) <sup>d</sup>	NA	1075
$\nu_9(E_u)$	(593.78 $\pm$ 0.02) <sup>f</sup>		
	(601) <sup>d</sup>	NA	594
$\nu_{10}(E_g)$	2225.65 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	2220 $\pm$ 10	2213
$\nu_{11}(E_g)$	1041 $\pm$ 3 <sup>b</sup>	1050 $\pm$ 10	1051
$\nu_{12}(E_g)$	---	960 $\pm$ 10	960

Entre paréntesis, medidas en IR

NA, modos no activos en Raman

a) Modo  $\nu_1$  en resonancia probablemente con  $2\nu_{11}$ ,  $2\nu_6$ ,  $2\nu_8$ ;

b) Ref|31|; c) Ref|32|; d) Ref|17|; e) Ref|26|; f) Ref|33|;

g) Ref|16|; h) Calculado con el campo de fuerza de ref.|18|.

Zona B entre  $1900 \text{ cm}^{-1}$  y  $2400 \text{ cm}^{-1}$

Zona C entre  $920 \text{ cm}^{-1}$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$

Zona D entre  $630 \text{ cm}^{-1}$  y  $920 \text{ cm}^{-1}$

En la zona B o de tensiones C-D, aparecen los modos  $\nu_1 (A_{1g})$  y  $\nu_{10} (E_g)$ , fuertemente acoplados por resonancia con sobretonos y bandas de combinación que contengan a las especies  $A_{1g}$  y  $E_g$ . La resonancia de la especie  $A_{1g}$  es la mas espectacular, siendo practicamente imposible identificar cual de los picos que aparecen es realmente  $\nu_1 (A_{1g})$ . Normalmente se suele asignar como modo fundamental al de mayor intensidad. Según Lepard y col [31], la resonancia mas fuerte se da con  $2\nu_{11} (A_{1g} E_g)$ ,  $2\nu_6 (A_{1g})$  y  $2\nu_8 (A_{1g} + E_g)$ , que se pueden asignar con los tres picos mas intensos que aparecen entre los números de ondas  $2100 - 2160 \text{ cm}^{-1}$ . También participa en la resonancia, aunque en mucha menor proporción, el modo  $2\nu_2 (A_{1g})$  que se puede asignar como el pico que aparece a  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . El pequeño pico que aparece a  $1925 \text{ cm}^{-1}$  se ha asignado como  $2\nu_{12} (A_{1g} + E_g)$ .

Resonancias igualmente intensas se producen, en principio, para los modos de la especie  $E_g$ , pero debido a su ancho contorno es imposible dilucidarlos selectivamente teniendo en cuenta la resolución con que se han efectuado las medidas, lo cual hace que en el registro experimental aparezcan muy solapados, bajo una envolvente centrada sobre los  $2220 \text{ cm}^{-1}$  la cual se ha supuesto que es debida en su mayor parte al modo  $\nu_{10} (E_g)$ .

En la zona C se identifican inequívocamente los modos  $\nu_2(A_{1g})$ ,  $\nu_{11}(E_g)$  y  $\nu_{12}(E_g)$ , este último con mayor dificultad debido a su baja intensidad. En la zona D aparece en solitario el modo  $\nu_3(A_{1g})$ , circunstancia que hace muy favorable su medida.

c) Etano 1,1,1 - D<sub>3</sub> (Figuras 11 - 12)

Este compuesto pertenece al grupo puntual de simetría  $C_{3v}$  y presenta la siguiente distribución de modos vibracionales:

$$\Gamma = 5 A_1 (R, IR) + 6 E (R, IR) + 1 A_2 (\text{inactiva})$$

La disminución de simetría implica un aumento de la complejidad del espectro, pudiéndose reconocer en el las cinco zonas (A - E) indicadas anteriormente.

Los límites de las zonas para este compuesto son las siguientes:

Zona A	entre 2700 cm <sup>-1</sup> y 3120 cm <sup>-1</sup>
Zona B	entre 1950 cm <sup>-1</sup> y 2400 cm <sup>-1</sup>
Zona C	entre 1300 cm <sup>-1</sup> y 1600 cm <sup>-1</sup>
Zona D	$\left\{ \begin{array}{l} D_1 \text{ entre } 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ y } 1300 \text{ cm}^{-1} \\ D_2 \text{ entre } 750 \text{ cm}^{-1} \text{ y } 1000 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$
Zona E	entre 600 cm <sup>-1</sup> y 750 cm <sup>-1</sup>

Como se puede apreciar la zona D ha sido descompuesta en dos subzonas D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> en las cuales era posible efectuar la integración aparentemente sin grandes errores.

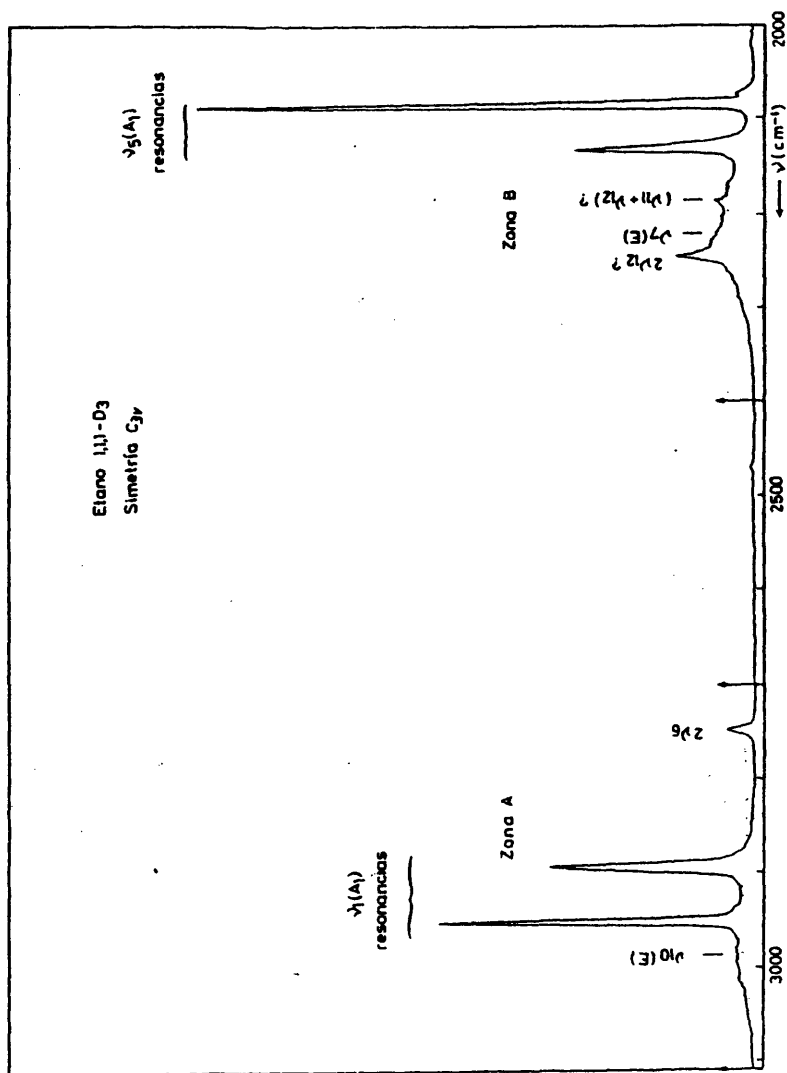


FIGURA 11; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\alpha}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

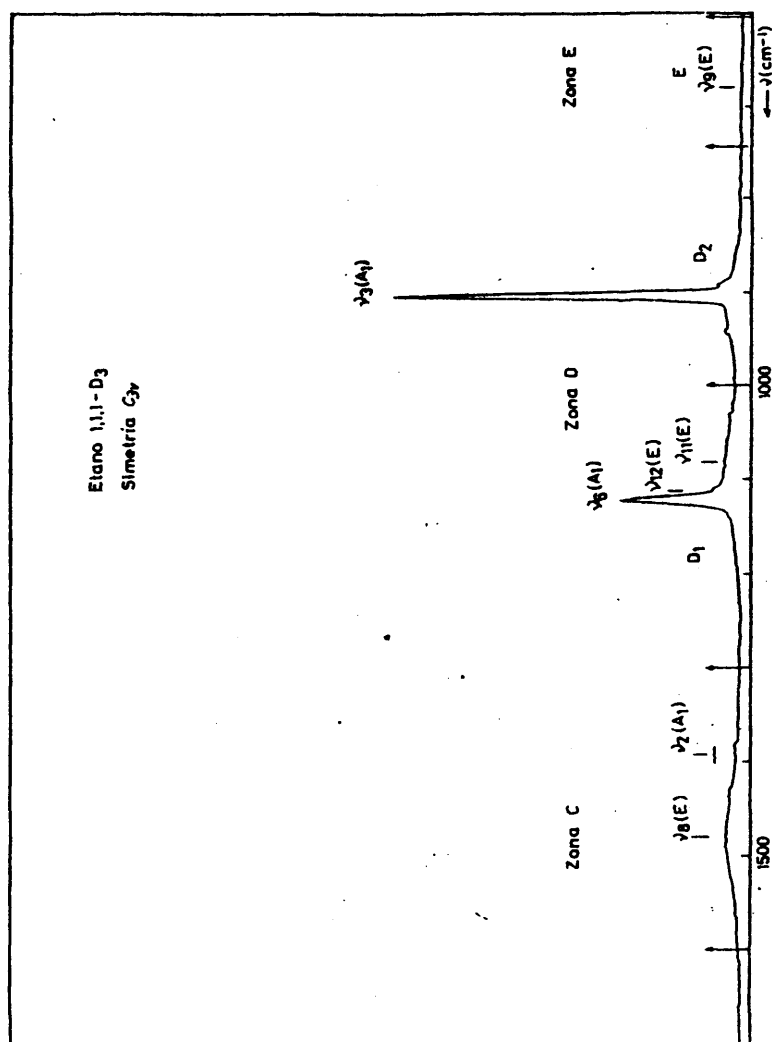


FIGURA 12: Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\alpha}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

Tabla III. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales fundamentales del Etano 1,1,1-D<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), en estado gaseoso.

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>i</sup>
$\nu_1(A_1)$	2955 <sup>a</sup> 2944 <sup>b, c</sup>	2952±2 <sup>c</sup>	2913
$\nu_5(A_1)$	2121 <sup>d</sup> 2121 <sup>b, f</sup> 2089.957±0.01 <sup>e</sup>	2085±3 <sup>f</sup>	2096
$\nu_2(A_1)$	1388 <sup>b</sup> (1388) <sup>d</sup>	1380±10	1399
$\nu_6(A_1)$	1125 <sup>d</sup> 1120 <sup>b</sup>	1122±2	1124
$\nu_3(A_1)$	904 <sup>b</sup> 904.66 <sup>a</sup>	905±2	907
$\nu_4(A_2)$	245 <sup>d</sup> 253 <sup>g</sup> 246 <sup>b, h</sup>	NA	250
$\nu_{10}(E)$	2976.62 <sup>a</sup> (2925) <sup>b</sup>	2980±10	2983
$\nu_7(E)$	2238 <sup>d</sup> 2238 <sup>b, f</sup>	2220±10	2220
$\nu_8(E)$	1469 <sup>d</sup> (1469) <sup>b</sup>	1475±10	1478
$\nu_{12}(E)$	1080 <sup>d</sup> 1080 <sup>b</sup>	1110±10	1114
$\nu_{11}(E)$	1062.59 <sup>a</sup> 1062 <sup>b</sup>	1070±10	1063
$\nu_9(E)$	685 <sup>d</sup> 685 <sup>b</sup>	670±10	677

a) Ref[34]; b) Ref[35]; c) Fundamental en resonancia de Fermi posiblemente con  $2\nu_8$ ; d) Ref[36]; e) Ref[37]; f) Fundamental en resonancia de Fermi posiblemente con  $2\nu_6$ ; g) Ref[26]; h) Número de ondas deducido de reglas de combinación o relaciones isotópicas. Ref[38]; i) calculado con el campo de fuerzas de ref[18];

Entre paréntesis medidas en IR  
NA, no activos en Raman

La asignación que se muestra en la tabla III sigue las pautas de los compuestos anteriores, es decir, la zona de bajas frecuencias no muestra grandes dificultades salvo para los modos despolarizados de muy baja intensidad.

Las zonas A y B, que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H y C-D respectivamente muestran, por el contrario, una gran complejidad debido a las posibles resonancias de Fermi de los modos fundamentales con los sobretonos y bandas de combinación que aparezcan en dichas zonas. Como norma general esto va a ocurrir en todo el resto de los derivados deuterados del etano.

En la zona B se pueden asignar dos picos muy intensos como  $\nu_3(A_1)$  a  $2085\text{ cm}^{-1}$ , en fuerte resonancia con  $2\nu_{11}(A_1+E)$  aproximadamente a  $2135\text{ cm}^{-1}$  los restantes picos claramente diferenciados son probablemente  $\nu_{11} + \nu_{12}(A_1+A_2+E)$  estimadas a  $2185\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_{12}(A_1+E)$  a  $2245\text{ cm}^{-1}$  y con mayor dificultad de asignación  $\nu_3 + \nu_6(A_1)$  hacia  $2015\text{ cm}^{-1}$ . La envolvente de la banda despolarizada que aparece en esta zona está centrada hacia  $2220\text{ cm}^{-1}$  y se asigna como  $\nu_7(E)$ .

Para la zona A se puede identificar un modo aislado como  $2\nu_2(A_1)$  ( $2750\text{ cm}^{-1}$ ) y un doblete en resonancia a  $2895\text{ cm}^{-1}$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  asignados como  $\nu_1(A_1)$  en resonancia con  $2\nu_8(A_1+E)$ . [35]. El modo despolarizado se centra en  $2980\text{ cm}^{-1}$  y se asigna como  $\nu_{10}(E)$ .



d) Etano D<sub>1</sub> (Figuras 13 y 14)

Compuesto perteneciente al grupo de simetría C<sub>s</sub> presentando la siguiente distribución de modos normales de vibración:

$$\Gamma = 11 A'(IR,R) + 7 A''(IR,R)$$

Los límites de las zonas para este compuesto son:

- Zona A entre 2680cm<sup>-1</sup> y 3180cm<sup>-1</sup>
- Zona B entre 1980cm<sup>-1</sup> y 2380cm<sup>-1</sup>
- Zona C entre 1170cm<sup>-1</sup> y 1680cm<sup>-1</sup>
- Zona D entre 780cm<sup>-1</sup> y 1170cm<sup>-1</sup>
- Zona E entre 680cm<sup>-1</sup> y 780cm<sup>-1</sup>

La zona A muestra una fuerte resonancia de Fermi (fig.14) de los modos fundamentales  $\nu_1(A')$  y  $\nu_5(A'')$  con los sobretonos y bandas de combinación que aparecen en dicha zona, - siendo los más probables  $2\nu_{sa}(A')$ ,  $2\nu_{sb}(A')$ ,  $2\nu_{11a}(A')$  y  $\nu_{sa} + \nu_{sa}(A')$ . El pico situado a 2865 cm<sup>-1</sup> se podría asignar como  $\nu_{sa} + \nu_6(A')$  o como  $2\nu_{11a}(A')$  que hubiese sufrido una fuerte variación en el número de ondas debido a la resonancia, mientras que el situado a 2759 cm<sup>-1</sup> se podría asignar como  $\nu_{11a} + \nu_2(A')$ . La débil banda situada a 2585 cm<sup>-1</sup> puede ser debida a  $2\nu_2(A')$  (Tabla IV).

Teniendo en cuenta que, según el cálculo, la banda  $\nu_{10a}(A')$  debería aparecer sobre los 2990 cm<sup>-1</sup> se puede deducir que este modo posee un grado de despolarización muy alto (próximo a 0,75) y queda incluido dentro del contorno general de las bandas

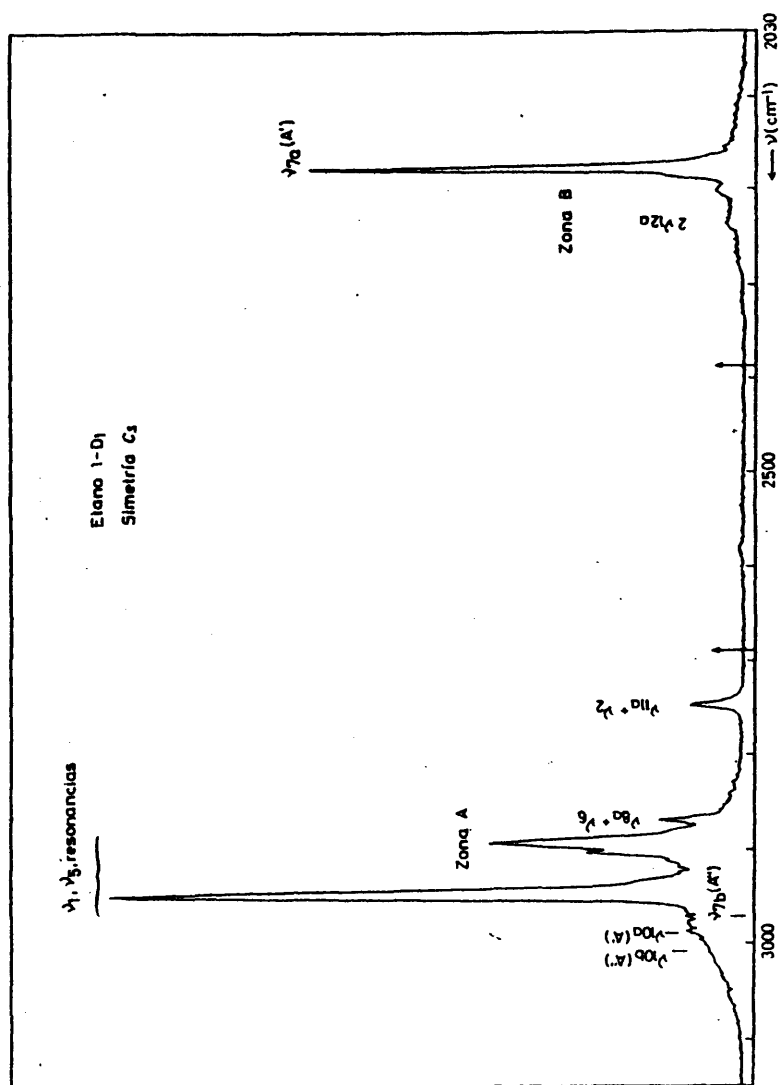


FIGURA 13; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{g}^2 + 7 \gamma^2$ .

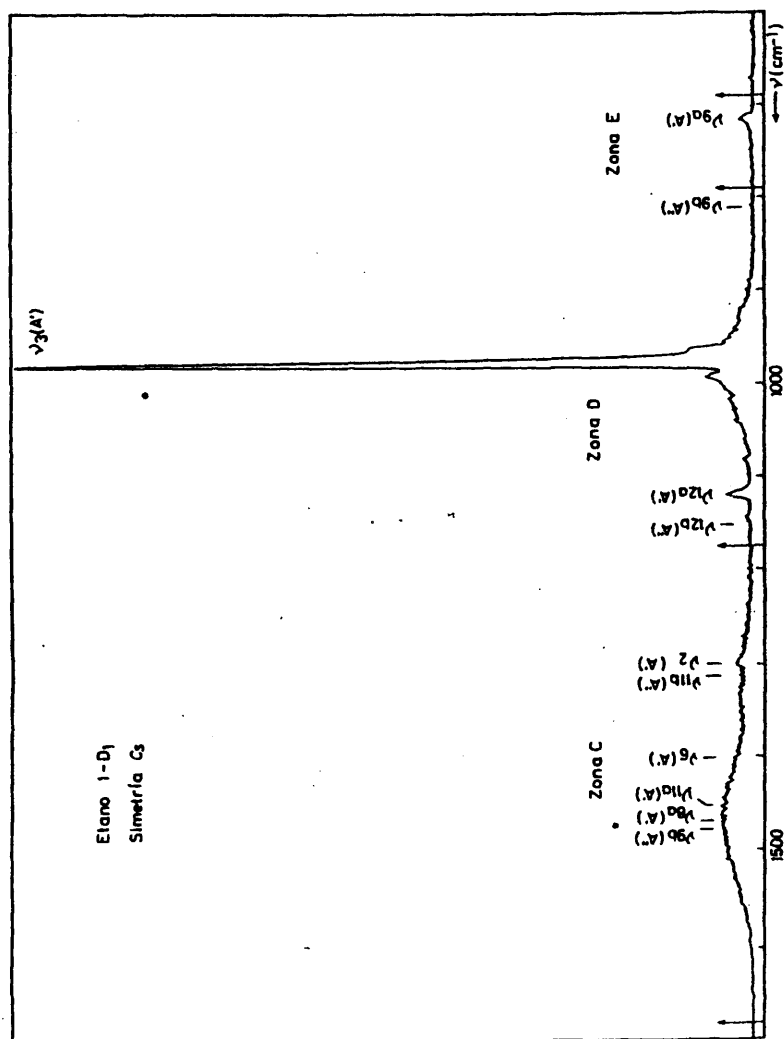


FIGURA 14; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45\alpha, 2 + 7\gamma, 2$ .

TABLA IV. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales fundamentales del Etano- $\text{D}_1$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ ), en estado gaseoso.

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>d</sup>
$\nu_{10}$ a ( $\text{A}'$ )	2994 <sup>a</sup>	ND	2985
$\nu_5$ ( $\text{A}'$ )	2944 a, c	$2950 \pm 2$	2937
$\nu_1$ ( $\text{A}'$ )	2944 a, c	$2890 \pm 2$	2913
$\nu_{7a}$ ( $\text{A}'$ )	2180 <sup>a</sup> 2181.2 <sup>b</sup>	$2175 \pm 2$	2177
$\nu_{8a}$ ( $\text{A}'$ )	1470 <sup>a</sup>	ND	1481
$\nu_{11a}$ ( $\text{A}'$ )	1310 <sup>a</sup>	$1450 \pm 10$	1457
$\nu_6$ ( $\text{A}'$ )	1388 <sup>a</sup>	ND	1399
$\nu_2$ ( $\text{A}'$ )	1379 <sup>a</sup>	$1295 \pm 3$	1304
$\nu_{12a}$ ( $\text{A}'$ )	1122 <sup>a</sup>	$1120 \pm 3$	1123
$\nu_3$ ( $\text{A}'$ )	978 <sup>a</sup>	$970 \pm 3$	984
$\nu_{9a}$ ( $\text{A}'$ )	715 <sup>a</sup> 715.48 <sup>b</sup>	$715 \pm 2$	715
$\nu_{10b}$ ( $\text{A}''$ )	2980 <sup>a</sup>	ND	2998
$\nu_{7b}$ ( $\text{A}''$ )	2970 <sup>a</sup>	ND	2967
$\nu_{11b}$ ( $\text{A}''$ )	1460 <sup>a</sup>	ND	1480
$\nu_{8b}$ ( $\text{A}''$ )	1312 <sup>a</sup>	1320	1315
$\nu_{12b}$ ( $\text{A}''$ )	1159 <sup>a</sup>	ND	1163
$\nu_{9b}$ ( $\text{A}''$ )	805 <sup>a</sup> 805.09 <sup>b</sup>	ND	807
$\nu_4$ ( $\text{A}''$ )	285 <sup>a</sup>	ND	271

ND. posición de la banda muy imprecisa.

a: Ref[35]; b: Ref[39]; c: Fundamental en resonancia de Fermi posiblemente con  $2\nu_{8a}$ ,  $2\nu_{8b}$ ,  $2\nu_{11a}$  y  $\nu_{7a} + \nu_{9a}$ ; d) Calculadas - con el campo de fuerza de ref[18].

de la especie de simetría A", entre las que se encuentran  $\nu_{10b}$  (A") y  $\nu_{7b}$  (A").

La zona B muestra la sencillez correspondiente a la presencia de un modo polarizado aislado  $\nu_{7a}$  (A') a  $2175 \text{ cm}^{-1}$  más una banda muy débil a  $2240 \text{ cm}^{-1}$  asignable como  $2\nu_{12}$  (A').

La zona C muestra una gran dificultad de asignación pues la envolvente muestra un contorno suave, sin variaciones bruscas y su grado de despolarización es próximo a 0.70, lo cual indica que las bandas existentes de la especie A' son muy débiles o muy despolarizadas. Solamente es posible asignar con una cierta facilidad el modo  $\nu_2$  (A') alrededor de  $1295 \text{ cm}^{-1}$ . El resto de los modos tanto de la especie A' como de la A" han sido marcados en la figura 14 según su posición teórica calculada.

En la zona D y la E son visibles los modos  $\nu_{12a}$  (A') a  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  (A') a  $970 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{9a}$  (A') a  $715 \text{ cm}^{-1}$

e) Etano 1,1 - D<sub>2</sub> (Figuras 15,16)

Compuesto perteneciente al grupo de simetría C<sub>s</sub> mostrando la siguiente distribución de los modos normales de vibración.

$$\Gamma = 11 \text{ A}' (\text{IR,R}) + 7 \text{ A}'' (\text{IR,R})$$

Los límites de las zonas sobre las que se han efectuado las medidas experimentales de secciones eficaces son:

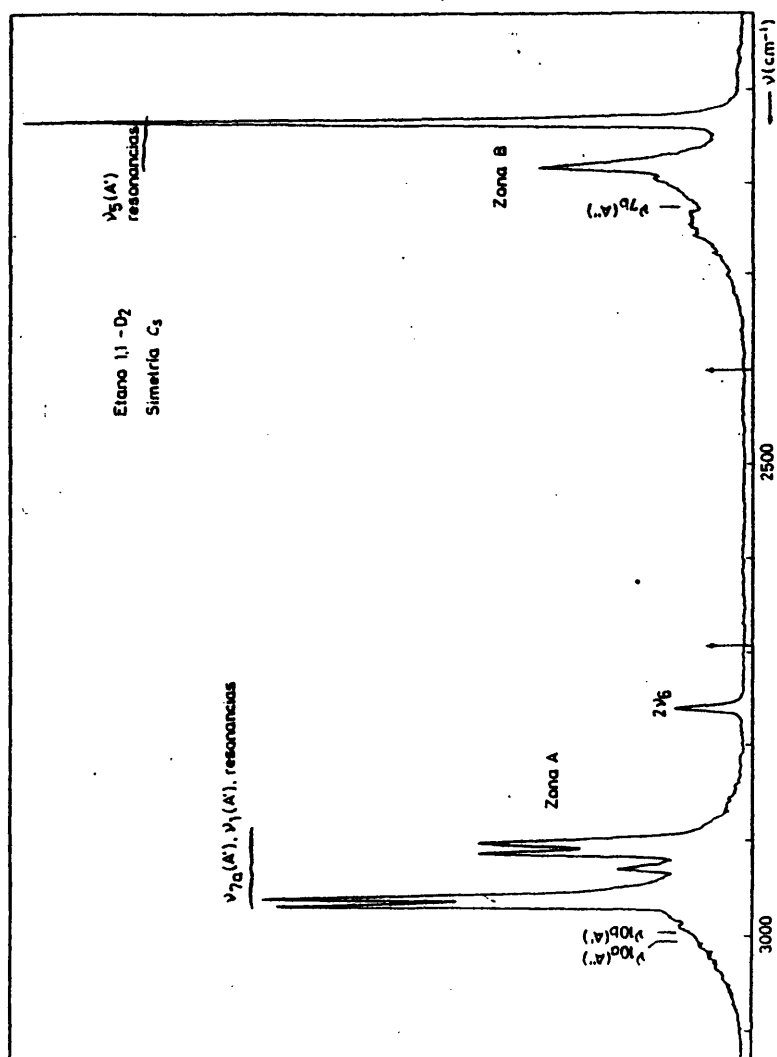


FIGURA 15; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \alpha_1^2 + 7 \gamma_1^2$ .

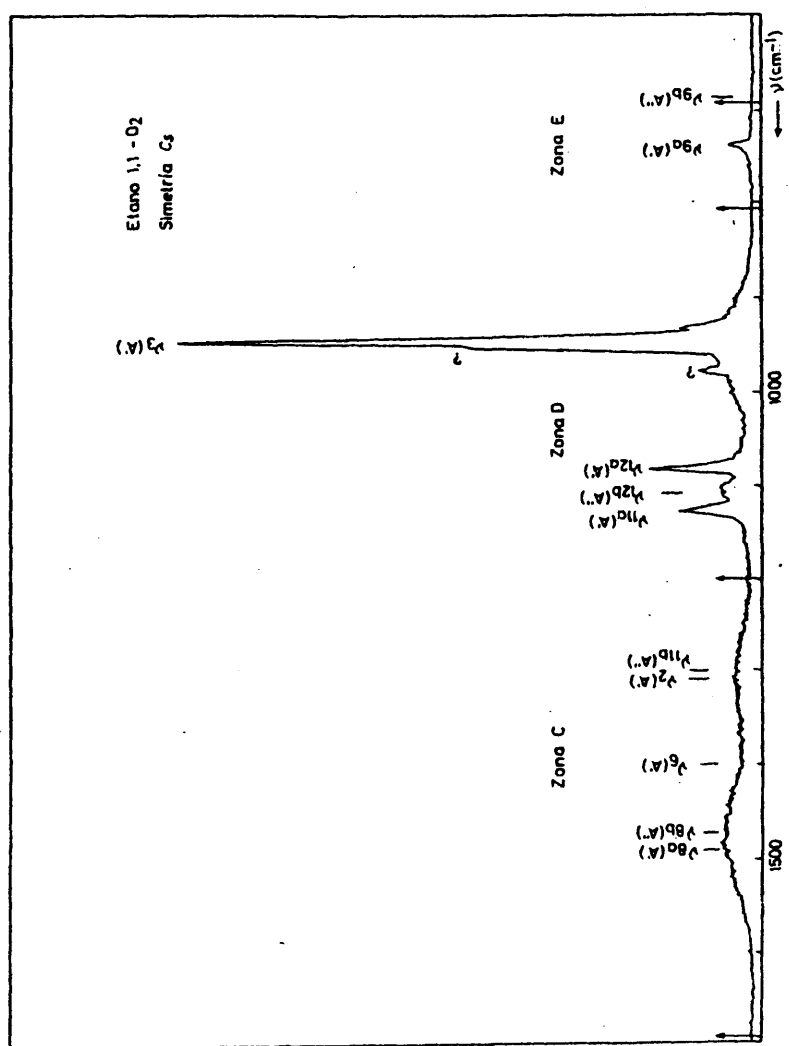


FIGURA 16: Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{a}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

Zona A entre  $2680 \text{ cm}^{-1}$  y  $3180 \text{ cm}^{-1}$   
 Zona B entre  $1930 \text{ cm}^{-1}$  y  $2400 \text{ cm}^{-1}$   
 Zona C entre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  y  $1680 \text{ cm}^{-1}$   
 Zona D entre  $810 \text{ cm}^{-1}$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$   
 Zona E entre  $690 \text{ cm}^{-1}$  y  $810 \text{ cm}^{-1}$

En la zona A (Tabla V) encontramos entre  $2870$  y  $2970 \text{ cm}^{-1}$  a los modos fundamentales  $\nu_1(A')$  y  $\nu_7(A')$  en fuerte resonancia de Fermi, posiblemente con  $2\nu_{8a}(A')$ ,  $2\nu_{8b}(A')$ ,  $\nu_{8a}+\nu_6(A')$ ,  $\nu_3+\nu_{8a}(A')$  y  $\nu_{7b}+\nu_{8b}(A')$ , resultando de todo ello una serie de picos indistinguibles en cuando a la asignación dando como número de ondas aproximado, para los modos fundamentales, los siguientes:  $\nu_1 \approx 2900 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{7a} \approx 2970 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla V). Una banda mas fácilmente reconocible es  $2\nu_6(A')$  a  $2760 \text{ cm}^{-1}$ .

El modo  $\nu_{10a}$  calculado a  $2989 \text{ cm}^{-1}$  no aparece claramente diferenciado en el espectro, por lo que se le supone o una  $\rho_{\text{obs}}$  próxima a 0,70 o bien, que es muy débil. El cálculo (Tabla XXIX), apoya más este último razonamiento.

La zona B muestra un pico muy intenso a  $2135 \text{ cm}^{-1}$  asignado como  $\nu_5(A')$  y un sobretono en resonancia de Fermi a  $2185 \text{ cm}^{-1}$  asignado como  $2\nu_{12}(A')$ . El centro de la zona despolarizada se mide a  $2215 \text{ cm}^{-1}$ .

Las zonas C, D y E muestran unas características espectrales similares al Etano  $D_1$  siendo las bandas más fácilmente asignables las siguientes:  $\nu_{11a}(A')$  a  $1125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12b}(A'')$  a  $1105 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12a}(A')$  a  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(A')$  a  $945 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{9a}(A')$  a  $734 \text{ cm}^{-1}$ .



TABLA V. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales fundamentales del Etano 1,1- $\text{D}_2$ , ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ ), en estado gaseoso.

Modo	Otros autores.	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>c</sup>
$\nu_{10a}(\text{A}')$		ND	2989
$\nu_{7a}(\text{A}')$		$2955 \pm 10$ <sup>b</sup>	2955
$\nu_1(\text{A}')$		$2905 \pm 10$ <sup>b</sup>	2913
$\nu_5(\text{A}')$		$2135 \pm 2$ <sup>b</sup>	2136
$\nu_{8a}(\text{A}')$		ND	1479
$\nu_6(\text{A}')$		ND	1399
$\nu_2(\text{A}')$		ND	1312
$\nu_{11a}(\text{A}')$		$1125 \pm 2$	1129
$\nu_{12a}(\text{A}')$		$1080 \pm 2$	1082
$\nu_3(\text{A}')$		$945 \pm 2$	950
$\nu_{9a}(\text{A}')$	$727.16^a$	$735 \pm 3$	737
$\nu_{10b}(\text{A}'')$		ND	2983
$\nu_{7b}(\text{A}'')$		2215	2220
$\nu_{8b}(\text{A}'')$		ND	1479
$\nu_{11b}(\text{A}'')$		ND	1305
$\nu_{12b}(\text{A}'')$		1105	1114
$\nu_{9b}(\text{A}'')$		ND	684
$\nu_4(\text{A}'')$		ND	259

ND posición no determinada

a) Ref[35], b) Fundamental en resonancia de Fermi con sobretonos y bandas de combinación. c) Calculado con campo de fuerza de referencia[18].

f) Etano 1,1,1,2 - D<sub>4</sub> (Figuras 17 - 18)

Este compuesto pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>s</sub>, mostrando la siguiente distribución de modos normales de vibración según especies:

$$\Gamma = 11 A' (IR,R) + 7 A'' (IR,R)$$

Los límites de las zonas en las que aparecen grupos de bandas aislados son:

Zona A entre 2780 cm<sup>-1</sup> y 3130 cm<sup>-1</sup>

Zona B entre 1880 cm<sup>-1</sup> y 2480 cm<sup>-1</sup>

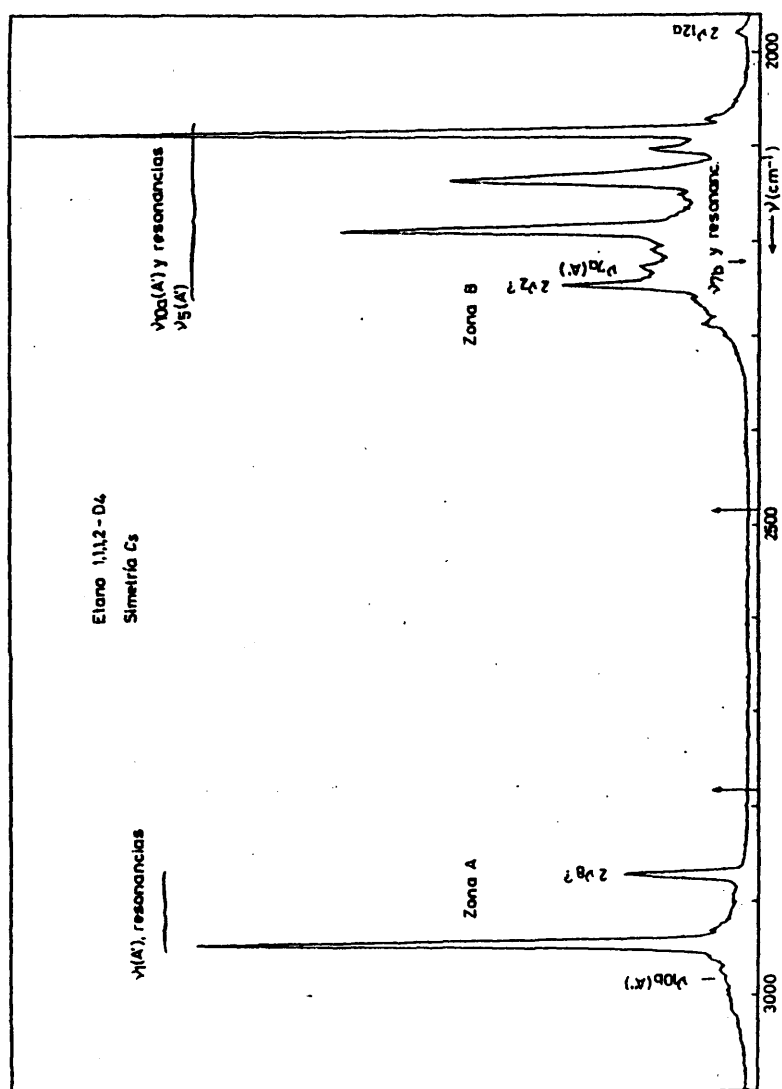
Zona C entre 1210 cm<sup>-1</sup> y 1680 cm<sup>-1</sup>

Zona D entre 730 cm<sup>-1</sup> y 1210 cm<sup>-1</sup>

Zona E entre 590 cm<sup>-1</sup> y 730 cm<sup>-1</sup>

En la zona A aparecen dos modos fundamentales, uno de la especie A' y otro de la especie A''. El modo de la especie A' denominado  $\nu_1$  se encuentra en resonancia con la banda de combinación asignada como  $\nu_b + \nu_b (A')$ . El modo de la especie A'' denominado  $\nu_{10b}$  aparece centrado a 2960 cm<sup>-1</sup> (Tabla VI).

La zona B muestra una intensa resonancia entre los modos fundamentales  $\nu_{10a} (A')$  y  $\nu_5 (A')$ , que teóricamente se calculan a 2177 y 2097 cm<sup>-1</sup> respectivamente, con los sobretonos y bandas de combinación siguientes:  $\nu_6 + \nu_{12a} (A')$  a 2285 cm<sup>-1</sup>,  $2\nu_2 (A')$  a 2245 cm<sup>-1</sup>,  $2\nu_{11b} (A')$  a 2135 cm<sup>-1</sup>,  $2\nu_{11a} (A')$  a 2130 cm<sup>-1</sup>,  $2\nu_{12b} (A')$  a 2100 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{11a} + \nu_{12a} (A')$  a 2050 cm<sup>-1</sup>,  $2\nu_{12a} (A')$  a 1980 cm<sup>-1</sup> siendo estos picos identificables en el espectro.



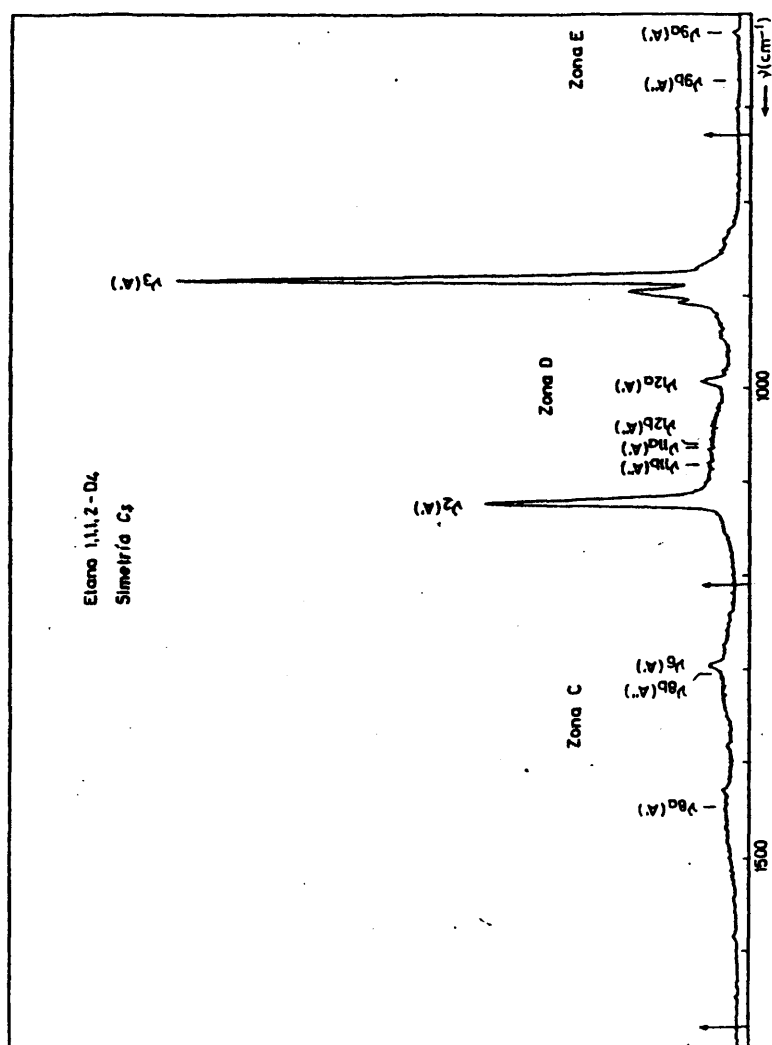


FIGURA 18 Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \alpha_1^2 + 7 \gamma_1^2$ .

TABLA VI. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales - fundamentales del Etano 1,1,1,2 -  $\text{D}_4$  en estado gaseoso.

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>c</sup>
$\nu_1$		$2940 \pm 2$ <sup>a</sup>	2939
$\nu_{7a}$		$2225 \pm 5$	2220
$\nu_{10a}$		$2185 \pm 3$ <sup>a</sup>	2177
$\nu_5$		$2085 \pm 3$ <sup>a</sup>	2096
$\nu_{8a}$		$1455 \pm 10$	1457
$\nu_6$		$1295 \pm 3$	1302
$\nu_2$		$1120 \pm 2$	1124
$\nu_{11a}$		ND	1063
$\nu_{12a}$		$990 \pm 2$	991
$\nu_3$		$880 \pm 2$	885
$\nu_{9a}$	$621.89$ <sup>b</sup>	$620 \pm 3$	621
$\nu_{10b}$		$2960 \pm 10$	2983
$\nu_{7b}$		$2225 \pm 10$	2220
$\nu_{8b}$		$1310 \pm 10$	1302
$\nu_{11b}$		ND	1081
$\nu_{12b}$		ND	1061
$\nu_{9b}$	$669.46$ <sup>b</sup>	ND	669
$\nu_4$		ND	229

ND. posición no determinada

a: Fundamental en posible resonancia de Fermi con los sobretonos y bandas de combinación de número de ondas similar.

b: ref[39]; c: Calculado con campo de fuerzas de ref[18].

El modo  $\nu_a$  (A') calculado a  $2220 \text{ cm}^{-1}$  se podría asignar al pico que aparece aproximadamente a  $2225 \text{ cm}^{-1}$ , suponiéndole un alto grado de despolarización lo que le llevaría a no tener una rama Q muy visible.

Las condiciones de fuerte resonancia de esta zona hacen que sea posible la existencia de otras muchas posibilidades, sin que hasta el momento se pueda efectuar un análisis fiable del conjunto.

En cuando a la asignación de las zonas A, B y C presentan la misma problemática que en casos anteriores y solo el pico situado a  $895 \text{ cm}^{-1}$  encuentra una difícil explicación imputable, posiblemente, a una impureza desconocida de la muestra.

g) Etano  $D_5$  (Figuras 19 - 20)

Este compuesto simétricamente pertenece al grupo puntual  $C_5$  mostrando la siguiente distribución de los modos normales de vibración por especies de simetría.

$$\Gamma = 11 A' (IR,R) + 7 A'' (IR,R)$$

Los límites entre los que aparecen definidos los grupos de bandas son:

Zona A entre  $2820 \text{ cm}^{-1}$  y  $3100 \text{ cm}^{-1}$

Zona B entre  $1880 \text{ cm}^{-1}$  y  $2480 \text{ cm}^{-1}$

Zona C entre  $1220 \text{ cm}^{-1}$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$

Zona D entre  $720 \text{ cm}^{-1}$  y  $1220 \text{ cm}^{-1}$

Zona E entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  y  $720 \text{ cm}^{-1}$

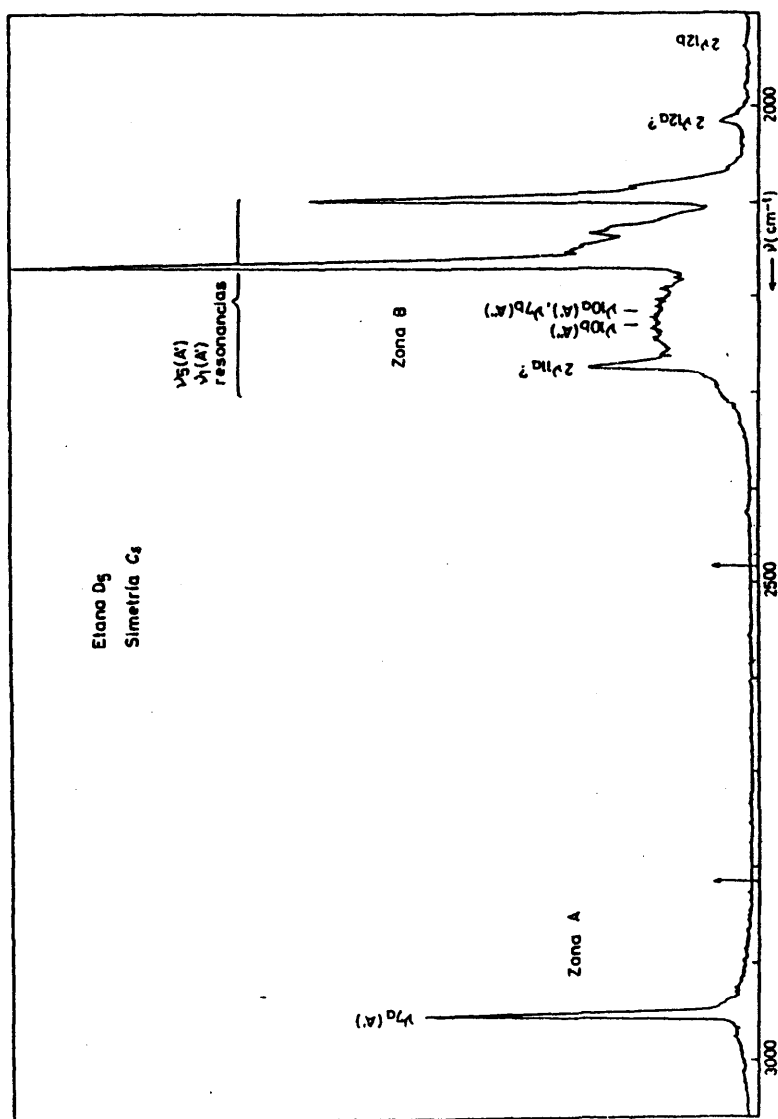


FIGURA 19 Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 Q_{12}^2 + 7 Q_{12}^2$ .

FIGURA 20 Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45\bar{\omega}^{-1/2} + 7\gamma^{-1/2}$ .



TABLA VII. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos fundamentales - de vibración del Etano  $\text{D}_5$  en estado gaseoso.

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>e</sup>
$\nu_{7a}(A')$	2950 <sup>b</sup> 2951.32 <sup>c</sup>	2950 ± 2	2962
$\nu_{10a}(A')$	2268 <sup>b</sup>	ND	2220
$\nu_5(A')$	2100 <sup>b</sup>	2160 ± 2 <sup>a</sup>	2136
$\nu_1(A')$	2100 <sup>b</sup>	2090 ± 2 <sup>a</sup>	2096
$\nu_2(A')$	1301 <sup>b</sup>	1300 ± 10	1300
$\nu_{11a}(A')$	1158 <sup>b</sup>	1140 ± 2	1136
$\nu_6(A')$	1134 <sup>b</sup>	ND	1072
$\nu_{8a}(A')$	1073 <sup>b</sup>	ND	1054
$\nu_{12a}(A')$	1007 <sup>b</sup>	1010 ± 3	1006
$\nu_3(A')$	864 <sup>b</sup>	865 ± 2	865
$\nu_{9a}(A')$	631 <sup>b</sup> 621.89 <sup>c</sup>	635 ± 3	633
$\nu_{10b}(A'')$	2229 <sup>b</sup>	ND	2226
$\nu_{7b}(A'')$	2237 <sup>b</sup>	ND	2213
$\nu_{11b}(A'')$	1309 <sup>b</sup>	1300 ± 10	1306
$\nu_{8b}(A'')$	1056 <sup>b</sup>	ND	1063
$\nu_{12b}(A'')$	970 <sup>b</sup>	ND	961
$\nu_{9b}(A'')$	599 <sup>b</sup>	ND	599
$\nu_4(A'')$	201 <sup>b, d</sup>	ND	215

ND: posición no determinada.

a) Banda en resonancia de Fermi con sobretonos y bandas de combinación de dicha zona; b) Ref[35]; c) Ref[39];

d) Banda calculada a partir de datos moleculares e isotópicos.

e) Calculado con el campo de fuerzas de ref[18].

La Zona A contiene un único modo fundamental de la especie A' centrado a  $2950\text{ cm}^{-1}$  y asignado como  $\nu_{7a}(A')$ . No presenta muestras de alteraciones debidas a resonancias de Fermi (Tabla VII).

No sucede lo mismo con la zona B en la que aparecen dos picos fuertemente polarizados y muy intensos asignados como  $\nu_5(A')$  y  $\nu_1(A')$  en fuerte resonancia de Fermi, posiblemente con  $2\nu_{8a}(A')$ ,  $2\nu_{8b}(A')$ ,  $2\nu_6(A')$  y  $\nu_{8a} + \nu_6(A')$ .

El modo calculado a  $2220\text{ cm}^{-1}$  no aparece claramente diferenciado por lo que se supone que su grado de despolarización observado es próximo a 0,75 y entonces aparece mezclado con la envolvente general de los modos de la especie A" calculados a  $2226\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{10b}(A'')$  y  $2213\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{7b}(A'')$ . Los otros picos que aparecen en esta zona se pueden asignar como  $2\nu_{11a}(A')$  a  $2270\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_{12a}(A')$  a  $2010\text{ cm}^{-1}$  y  $2\nu_{12b}(A')$  a  $1930\text{ cm}^{-1}$ , todos ellos en resonancia con los modos fundamentales  $\nu_5(A')$  y  $\nu_1(A')$ .

En las zonas C y D destacan con claridad 2 picos intensos asignados como  $\nu_{11a}(A')$  a  $1135\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3(A')$  a  $865\text{ cm}^{-1}$  y uno mucho menos intenso a  $1010\text{ cm}^{-1}$  asignado como  $\nu_{12a}(A')$ . El resto de los modos de la especie A' han de poseer un grado de despolarización observado próximo a 0,75 y sólo se aprecia la envolvente conjunta entre estos y los modos de la especie A".

En la zona E solo es apreciable el modo  $\nu_{9a}(A')$  aproximadamente a  $635\text{ cm}^{-1}$ , no siendo apreciable el modo  $\nu_{9b}(A'')$  calculado a  $599\text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.2. COMPUESTOS CON MAS DE UN CONFORMERO.

Los tres restantes compuestos Etano 1,2-D<sub>2</sub>, - - Etano 1,1,2-D<sub>3</sub> y Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>, muestran unas características especiales, pues debido a su estructura y por la circunstancia de no presentar giro libre en torno al enlace C-C (existen tres barreras de potencial), pueden existir dos con fórmeros estables distintos, según las posiciones relativas que ocupen los átomos en la molécula. La composición porcentual de la mezcla dependerá entonces de la temperatura.

Según la nomenclatura propuesta por la IUPAC, - estos con fórmeros se denominan antiperiplanar (\*) "ap" y sin clinal "sc" [40].

El con fórmero "ap" es aquel cuyos átomos distin tivos presentan en la proyección de Newman [41], posiciones opuestas al centro de simetría (fig.21), mientras que el con fórmero "sc" resulta de posiciones giradas  $\pm 60^\circ$ .

Para la molécula de Etano 1,2-D<sub>2</sub>, los átomos dis tintivos que se han utilizado son los dos deuterios, mientras que para el Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>, que podríamos considerar como - la molécula inversa en cuanto a la disposición global de áto-- mos de hidrógeno y deuterio, son los hidrógenos los átomos -- distintivos.

(\*) En adelante estos con fórmeros los nombraremos por las abreviaturas "ap" y "sc".

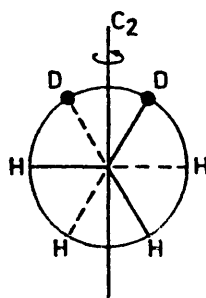
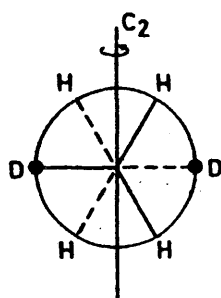
Compuesto

conformero

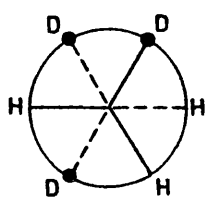
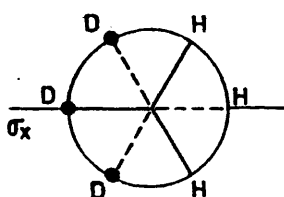
Antiperiplanar

Sinclinal

Etano 1,2-D<sub>2</sub>



Etano 1,1,2-D<sub>3</sub>



Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>

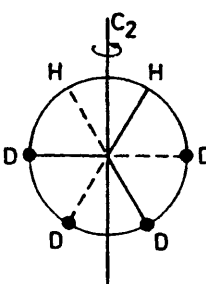
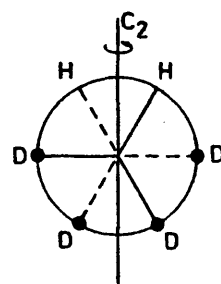


Figura 21; Proyección de Newman de los derivados deuterados del Etano que tienen mas de un conformero.

En la molécula de Etano 1,1,2 - D<sub>3</sub>, se han tomado - como átomos distintivos aquel hidrógeno o deuterio que se encuentra en menor proporción en cada grupo metilo.

Como se puede observar en la figura 21, en la posi- ción "sc" siempre es posible efectuar un giro de 120° de forma - que la molécula quede simétricamente indistinguible, por lo que si la altura de las barreras de potencial con relación a los - pozos fuese la misma, es decir si los niveles de energía de "sc" y "ap" fuesen idénticos, la distribución aproximada de pobla- ción sería de 2:1 a favor del conformero "sc".

Por otro lado se observa que el conformero "ap" es siempre mas simétrico que el conformero "sc", siendo, para el caso del Etano 1,1,2 - D<sub>3</sub> "sc", la identidad la única operación de simetría posible.

Es preciso resaltar que son igualmente posibles to- das las posiciones intermedias de giro en torno al enlace C-C, pero son posiciones muy inestables, por lo que la población existente en estas posiciones es prácticamente nula.

Lo anteriormente expuesto nos indica que cuando to- mamos una muestra de alguno de estos etanos lo que realmente es tamos tomando es una mezcla de dos conformeros simétricamente diferentes y esto se ha de notar en el espectro, pues la matriz de energías cinéticas será distinta en cada caso y, por lo tanto - también lo será la matriz L. Así nos encontraremos con la super- posición de dos espectros distintos que en general diferirán tanto en frecuencia como en intensidades y grados de despolarizació

TABLA VIII. Variación del número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de algunos - modos de vibración, equivalentes en los dos conformeros rotacionales, del Etano 1,1,2- $\text{D}_3$

Modo	conformero a)		Tipo de vibración
	antiperiplañar	sinclinal	
$\nu_{7a}$	2950	2950	Tensión C-H
$\nu_1$	2943	2943	Tensión C-H
$\nu_{10a}$	2185	2185	Tensión C-D
$\nu_5$	2125	2140	Tensión C-D
$\nu_{11a}$	1090	1115	Flexión H-C-C
$\nu_{12a}$	970	1020	Flexión H-C-C
$\nu_3$	945	900	Tensión C-C

a) Números de ondas experimentales.

Es lógico suponer que, como los modos normales de tensión tanto de C-H como de C-D, se encuentran poco acoplados con el resto de las coordenadas de simetría, las frecuencias de estos modos serán sensiblemente las mismas, tanto para el conformero "sc" como para el "ap" (Tabla VIII), no ocurriendo lo mismo para los modos de tensión C-C o para las flexiones, entre las que existe un gran acoplamiento, siendo lógicamente la tensión C-C la mas afectada, pues su frecuencia de vibración está próxima a la de las flexiones H-C-C.

Todo lo dicho anteriormente, aumenta la complejidad del espectro siendo, salvo casos muy contados de bandas aisladas y muy polarizadas, prácticamente imposible distinguir, con nuestro instrumental, cual es la asignación de cada uno.

Una posible solución a este problema sería el estudio a alta resolución de la variación de la intensidad relativa de las distintas bandas con la temperatura, es decir, variar térmicamente la población de los niveles de cada conformero, pero esto se sale de los objetivos del presente trabajo.

a) Etano 1,2 - D<sub>2</sub> (Figuras 22 y 23)

La simetría puntual de los conformeros "ap" y "sc" de este compuesto es: C<sub>2h</sub> y C<sub>2</sub> respectivamente, con la siguiente distribución de modos normales según especies:

$$\begin{aligned} \text{"ap"} \quad C_{2h} : \Gamma &= 6 A_g(R) + 3 B_g(R) + 4 A_u(IR) \\ &+ 5 B_u(IR) \end{aligned}$$

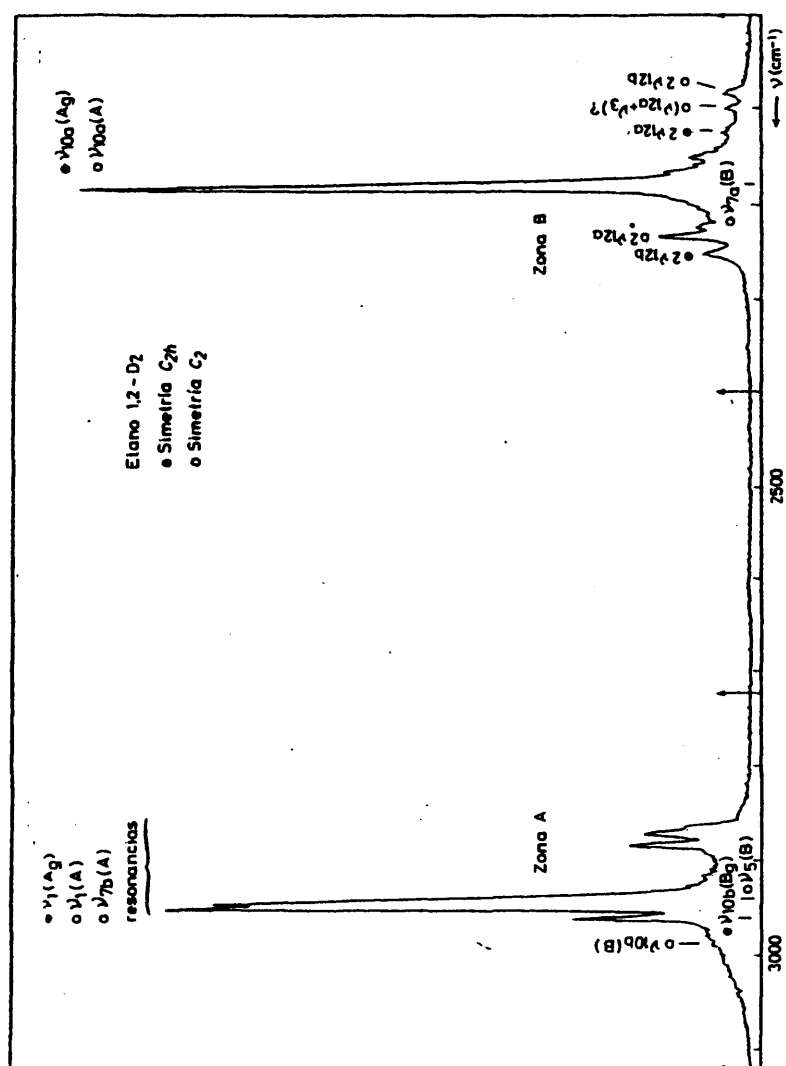


FIGURA 22: Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \alpha'^2 + 7 \gamma'^2$ .



FIGURA 23; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\omega}_1^2 + 7 \gamma_1^2$ .

$$\text{"sc"} \quad C_2 : \quad \Gamma = 10 A(IR,R) + 8 B(IR,R)$$

Las zonas de delimitación de los grupos de bandas -  
están determinadas entre los siguientes números de ondas:

Zona A entre  $2730 \text{ cm}^{-1}$  y  $3110 \text{ cm}^{-1}$

Zona B entre  $1930 \text{ cm}^{-1}$  y  $2400 \text{ cm}^{-1}$

Zona C entre  $1160 \text{ cm}^{-1}$  y  $1630 \text{ cm}^{-1}$

Zona D entre  $800 \text{ cm}^{-1}$  y  $1160 \text{ cm}^{-1}$

Zona E entre  $630 \text{ cm}^{-1}$  y  $730 \text{ cm}^{-1}$

La zona A muestra la presencia de dos picos intensos y muy próximos entre sí, alrededor de  $2942 \text{ cm}^{-1}$  y  $2947 \text{ cm}^{-1}$ , asignados como  $\nu_1(A_g)$  "ap" y  $\nu_1(A)$  "sc" (Tabla IX).

Un pico mucho menos intenso hacia  $2960 \text{ cm}^{-1}$  se puede asignar como  $\nu_{1,b}(A)$  "sc", pero esta asignación no es muy segura - si nos fijamos en los valores teóricos, pues se calcula a  $2977 \text{ cm}^{-1}$  y con un grado de despolarización de  $\rho_0 = 0.597$ , que no corresponde al presentado por el en realidad. Sin embargo pudiera ser un sobretono o banda de combinación en una fuerte resonancia, que produjese una gran variación en el número de ondas no perturbado. Esta misma resonancia con una fuerte repulsión es lo que explicaría los picos a  $2885 \text{ cm}^{-1}$  y  $2870 \text{ cm}^{-1}$ .

En la zona B se presentan unas características similares a las de la zona A, aunque con una mayor acentuación respecto a la coincidencia de las posiciones de los modos, para el con-

TABLA IX. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos fundamentales - de vibración del Etano 1,2-D<sub>2</sub> en estado gaseoso.

\*) Confórmero antiperiplanar "ap" (simetría C<sub>2h</sub>)

Modo	Otros autores <sup>(a)</sup>	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>(c)</sup>
$\nu_1 (A_g)$		2942±2 <sup>b</sup>	2933
$\nu_{10a} (A_g)$		2180±2 <sup>b</sup>	2176
$\nu_{11a} (A_g)$		ND	1453
$\nu_2 (A_g)$		1320±3	1317
$\nu_{12a} (A_g)$		1065±2	1064
$\nu_3 (A_g)$		900±2	905
$\nu_{10b} (B_g)$		ND	2967
$\nu_{11b} (B_g)$		ND	1329
$\nu_{12b} (B_g)$		ND	1131
$\nu_{7b} (A_u)$		NA	2998
$\nu_{8b} (A_u)$		NA	1293
$\nu_{9b} (A_u)$		NA	793
$\nu_4 (A_u)$		NA	251
$\nu_5 (B_u)$		NA	2944
$\nu_{7a} (B_u)$		NA	2178
$\nu_{8a} (B_u)$		NA	1463
$\nu_6 (B_u)$		NA	1282
$\nu_{9a} (B_u)$		NA	659

a) Existen unos datos experimentales de Van Riet [35] de 1957, que no se ajustan al espectro observado por nosotros.

b) Modos fundamentales en resonancia de Fermi.

c) Campo de fuerzas de ref. [18].

ND posición no determinada.

NA modo no activo en Raman.

TABLA IX (continuación)

\*\*) Confórmero sinclinal "sc" (simetría  $C_2$ )

Modo	Otros autores <sup>(a)</sup>	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>(c)</sup>
$\nu_{7b}$ (A)		$2960 \pm 2$ <sup>b</sup>	2977
$\nu_1$ (A)		$2947 \pm 2$ <sup>b</sup>	2940
$\nu_{10a}$ (A)		$2180 \pm 2$ <sup>b</sup>	2181
$\nu_{11a}$ (A)		ND	1462
$\nu_{8b}$ (A)		ND	1330
$\nu_2$ (A)		$1305 \pm 3$	1291
$\nu_{12a}$ (A)		$1115 \pm 3$	1119
$\nu_3$ (A)		$970 \pm 2$	976
$\nu_{9b}$ (A)		$670 \pm 2$	670
$\nu_4$ (A)		ND	252
$\nu_{10b}$ (B)		ND	2992
$\nu_5$ (B)		ND	2934
$\nu_{7a}$ (B)		ND	2174
$\nu_{8a}$ (B)		ND	1453
$\nu_{11b}$ (B)		ND	1316
$\nu_6$ (B)		ND	1280
$\nu_{12b}$ (B)		ND	1046
$\nu_{9a}$ (B)		ND	745

a) Existen unos datos experimentales de Van Riet [35] de 1957, que no se ajustan al espectro observado por nosotros.

b) Modos fundamentales en resonancia Fermi.

c) Campo de fuerzas de ref. [18]:

ND: Posición no determinada.

fórmero "ap" y para el "sc", pues aquí solo aparece un pico - claro e intenso a  $2180 \text{ cm}^{-1}$  assignable como  $\nu_{10}(A_g)$  "ap" y  $\nu_{10}(A)$  "sc".

Los posibles sobretonos y bandas de combinación fácilmente asignables en esta zona son entre otros:  $2\nu_{12b}(A_g)$  "ap" a  $2250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_{12a}(A)$  "sc" a  $2230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_{12a}(A_g)$  "ap" a  $2125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12a} + \nu_3(A)$  "sc" a  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_{12b}(A)$  "sc" a  $2085 \text{ cm}^{-1}$ , etc.

En las zonas C, D y E son más fácilmente asignables los modos simétricos y por lo tanto polarizados, debido a la ausencia de perturbaciones por resonancia pero para los modos no polarizados, trabajando con esta resolución ( $7.5 \text{ cm}^{-1}$ ), sólo es posible determinar la posición de la envolvente global.

b) Etano 1,1,2-  $D_3$  (figuras 24 y 25)

El grupo de simetría al que pertenecen los conformeros "ap" y "sc" de este compuesto son  $C_{2v}$  y  $C_1$  respectivamente, siendo la distribución de modos normales de vibración según especies la siguiente

$$C_{2v} : \Gamma = 11 A' (IR,R) + 7 A'' (IR,R)$$

$$C_1 : \Gamma = 18 A (IR,R)$$

La proporción aproximada de la abundancia relativa de cada conformero es 2:1 a favor del conformero "sc".

Los límites de las zonas en los que aparecen agrupa-

FIGURA 24; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\alpha}^2 + 7 \gamma^2$ .

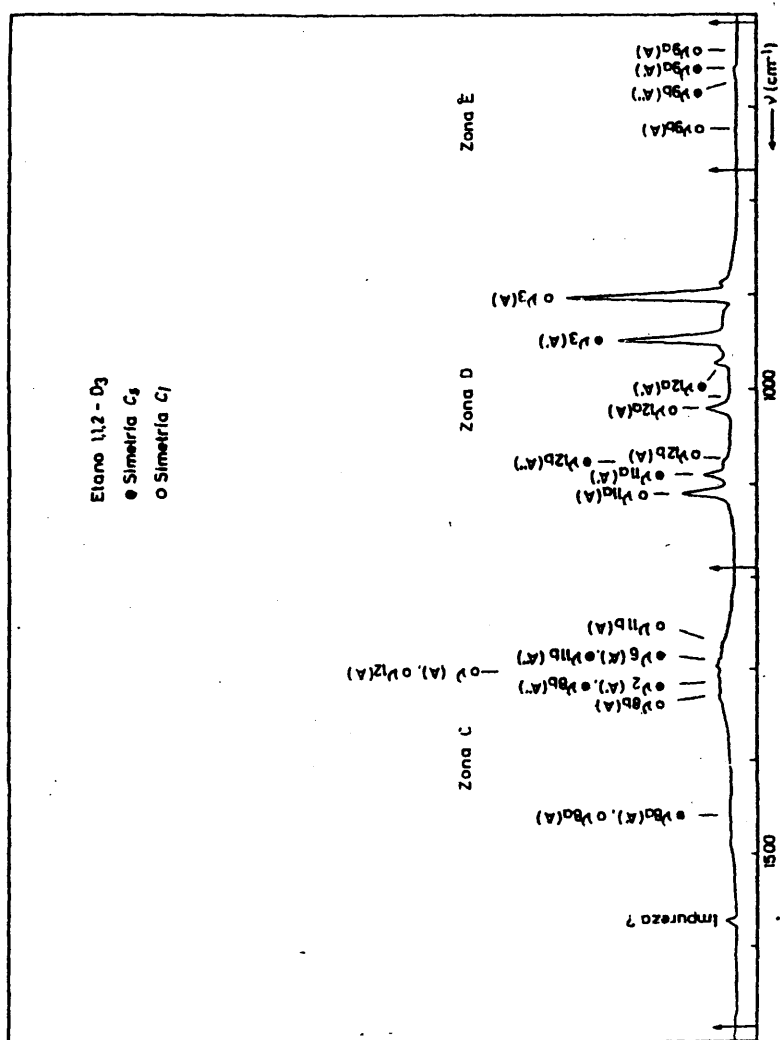


FIGURA 25; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a 45 d<sup>1/2</sup> + 7 y<sup>1/2</sup>.

das las bandas son:

Zona	A	entre	$2680\text{ cm}^{-1}$	y	$3170\text{ cm}^{-1}$
Zona	B	entre	$1880\text{ cm}^{-1}$	y	$2480\text{ cm}^{-1}$
Zona	C	entre	$1190\text{ cm}^{-1}$	y	$1680\text{ cm}^{-1}$
Zona	D	entre	$770\text{ cm}^{-1}$	y	$1190\text{ cm}^{-1}$
Zona	E	entre	$610\text{ cm}^{-1}$	y	$770\text{ cm}^{-1}$

Cuando trabajamos a mejor resolución que  $7.0\text{ cm}^{-1}$ , aparecen en la zona A dos picos intensos y polarizados, separados unos  $7\text{ cm}^{-1}$  situados a  $2943\text{ cm}^{-1}$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  un 30% más intenso el primero que el segundo. Ambos podrían asignarse formados por los modos  $\nu_{7a}(A')$ "ap",  $\nu_{7a}(A)$ "sc",  $\nu_1(A)$ "sc" y  $\nu_1(A')$ "ap" que teóricamente se calculan a  $2964\text{ cm}^{-1}$ ,  $2957\text{ cm}^{-1}$ ,  $2938\text{ cm}^{-1}$  y  $2936\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Tabla X).

El modo  $\nu_{10b}$  "sc" que se calcula a  $2987\text{ cm}^{-1}$  no aparece en nuestros espectros por lo que se supone que posee poca intensidad y un elevado valor de grado de despolarización, que le hace permanecer enmascarado en la zona casi despolarizada del fondo.

El resto de los picos que aparecen en esta zona se podrían asignar como sobretonos y bandas de combinación, entre ellos  $\nu_{5b} + \nu_{7b}(A)$  "sc" a  $2965\text{ cm}^{-1}$  y  $2\nu_{6a}(A')$ "ap" y  $2\nu_{6a}(A)$  "sc" alrededor de  $2865\text{ cm}^{-1}$  y  $2880\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. (Tabla X).

En la zona B aparecen cuatro picos claramente diferen-



TABLA X. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos fundamentales de vibración del Etano 1,1,2-  $\text{D}_3$  en estado gaseoso

\* Conformero antiperiplanar "ap" (simetría  $\text{C}_s$ ).

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>a</sup>
$\nu_{7a}(\text{A}')$		$2950 \pm 2$ <sup>b</sup>	2964
$\nu_1(\text{A}')$		$2943 \pm 3$ <sup>b</sup>	2936
$\nu_{10a}(\text{A}')$		$2185 \pm 3$ <sup>b</sup>	2178
$\nu_5(\text{A}')$		$2125 \pm 3$ <sup>b</sup>	2136
$\nu_{8a}(\text{A}')$		ND	1458
$\nu_2(\text{A}')$		ND	1317
$\nu_6(\text{A}')$		ND	1290
$\nu_{11a}(\text{A}')$		$1090 \pm 3$	1086
$\nu_{12a}(\text{A}')$		$970 \pm 3$	1011
$\nu_3(\text{A}')$		$945 \pm 2$	949
$\nu_{9a}(\text{A}')$		$657 \pm 2$	657
$\nu_{10b}(\text{A}''')$		ND	2983
$\nu_{7b}(\text{A}''')$		ND	2220
$\nu_{8b}(\text{A}''')$		ND	1315
$\nu_{11b}(\text{A}''')$		ND	1292
$\nu_{12b}(\text{A}''')$		ND	1080
$\nu_{9b}(\text{A}''')$		ND	675
$\nu_4(\text{A}''')$		ND	239

a) Número de ondas calculado con el campo de fuerzas de ref. [18]. b) Modos con fuerte resonancia de Fermi.

ND. Posición no determinada con precisión.

TABLA X. (continuación).

\*\*) Conórmoro sinclinal "sc" (simetría  $C_1$ ).

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>a</sup>
$\nu_{10b}$ (A)		ND	2988
$\nu_{7a}$ (A)		2950 <sup>b</sup>	2957
$\nu_1$ (A)		2943 <sup>b</sup>	2938
$\nu_{7b}$ (A)		ND	2220
$\nu_{10a}$ (A)		2185 <sup>b</sup>	2178
$\nu_5$ (A)		2140 <sup>b</sup>	2136
$\nu_{8a}$ (A)		ND	1458
$\nu_{8b}$ (A)		ND	1330
$\nu_2$ (A)		ND	1307
$\nu_6$ (A)		ND	1301
$\nu_{11b}$ (A)		ND	1277
$\nu_{11a}$ (A)		1115±4	1111
$\nu_{12b}$ (A)		1070±4	1073
$\nu_{12a}$ (A)		1020±2	1018
$\nu_3$ (A)		900±2	900
$\nu_{9b}$ (A)		720±2	721
$\nu_{9a}$ (A)		635±3	634
$\nu_4$ (A)		ND	238

a) Valores calculados con el campo de fuerzas de ref. [18].

b) Bandas fundamentales con posible desplazamiento por fuerte resonancia de Fermi.

ND posición no determinada con precisión.

ciados alrededor de los números de ondas  $2215\text{ cm}^{-1}$ ,  $2185\text{ cm}^{-1}$ ,  $2155\text{ cm}^{-1}$  y  $2125\text{ cm}^{-1}$ . Las dos más intensas ( $2185\text{ cm}^{-1}$  y  $2125\text{ cm}^{-1}$ ) tienen un ligero hombro hacia la zona de menor número de ondas.

Teóricamente los modos fundamentales se calculan a  $2178\text{ cm}^{-1}$  y  $2136\text{ cm}^{-1}$  para los modos  $\nu_{10a}$  y  $\nu_5$  tanto para el confórmero "ap" como el "sc", lo cual induce a asignar estos modos a las bandas más intensas antes señaladas, pudiendo deberse los hombros a una ligera diferencia de número de ondas entre ambos confórmeros.

El resto de los picos se asignarían como los sobretonos y bandas de combinación de la zona de flexiones que involucran a enlaces C-D, en resonancia de Fermi.

Para las zonas C, D y E como en casos anteriores se presenta una fácil asignación para los modos polarizados mientras que para los despolarizados (especies no simétricas o simétricas con elevado valor de  $\rho_{\text{obs}}$ ) sólo se aprecia la envolvente global.

Así podríamos asignar  $\nu_{11a}(A)"sc"$  a  $1115\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{11a}(A)'"ap"$  a  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12b}(A)"sc"$  a  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12a}(A)"sc"$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{12a}(A)'"ap"$  a  $970\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(A)'"ap"$  a  $945\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(A)"sc"$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{9b}(A)"sc"$  a  $720\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{9a}(A)'"ap"$  a  $657\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{9a}(A)"sc"$  a  $635\text{ cm}^{-1}$ .

c) Etano 1,1,2,2- D<sub>4</sub> (Figuras 26-27)

Compuesto simétricamente similar al Etano 1,2-D<sub>2</sub>, sus dos conformeros pertenecen a los siguientes grupos de simetría mostrando la distribución de modos según especies de simetría siguientes:

\* Conformero antiperiplanar "ap"

Grupo puntual C<sub>2h</sub>

$$\Gamma = 6 A_g(R) + 3 B_g(R) + 4 A_u(IR) + 5 B_u(IR)$$

\* Conformero sinclinal "sc"

Grupo puntual C<sub>2</sub>

$$\Gamma = 10 A(R,IR) + 8 B(R,IR)$$

Los límites experimentados de las zonas de distribución de modos para este compuesto son:

Zona A entre 2780 cm<sup>-1</sup> y 3130 cm<sup>-1</sup>

Zona B entre 1930 cm<sup>-1</sup> y 2430 cm<sup>-1</sup>

Zona C entre 1190 cm<sup>-1</sup> y 1480 cm<sup>-1</sup>

Zona D entre 730 cm<sup>-1</sup> y 1190 cm<sup>-1</sup>

Zona E entre 590 cm<sup>-1</sup> y 730 cm<sup>-1</sup>

La zona A presenta una ausencia prácticamente total de sobretonos y bandas de combinación, no produciéndose por ello resonancias tipo Fermi. Muestra dos picos claramente diferenciados, muy polarizados, asignados como  $\nu_{10a}(A') "sc"$

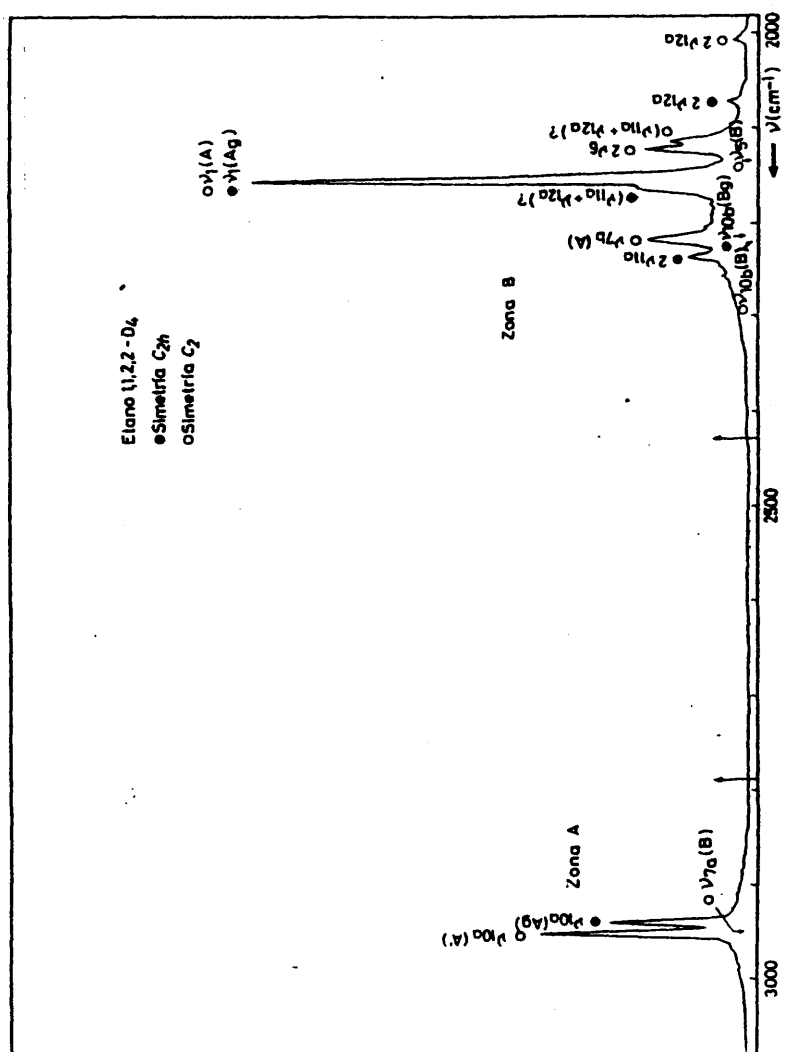


FIGURA 26; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45\alpha'^2 + 7\gamma'^2$ .

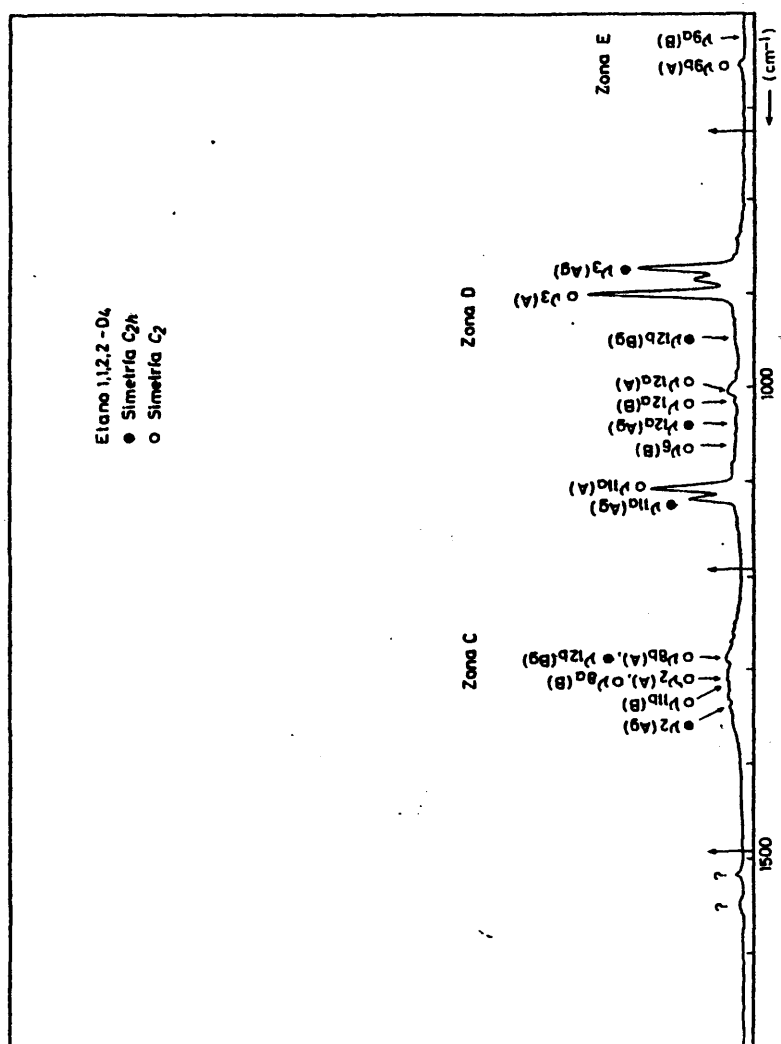


FIGURA 27: Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \text{ } ^\circ\text{C}$  y  $7 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

a  $2950\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{10a}(A_g)$  "ap" a  $2935\text{ cm}^{-1}$  (Tabla XI). En cuanto a los modos no polarizados los del confórmero "ap" son inactivos en Raman, por lo que solo nos queda el modo  $\nu_{7a}(B)$  "sc", centrado a  $2945\text{ cm}^{-1}$ .

Contrariamente, la zona B muestra una gran complejidad debido a múltiples resonancias. A  $2150\text{ cm}^{-1}$  aparece destacado un pico intenso asignado como  $\nu_1(A_g)$  "ap", superpuesto a  $\nu_1(A)$  "sc" y a  $2215\text{ cm}^{-1}$  aparece el asignado como  $\nu_{7b}(A)$  "sc", sin embargo el resto de los modos fundamentales así como los sobretonos y bandas de combinación, no resultan reconocibles con la resolución utilizada.

A  $1515\text{ cm}^{-1}$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$  aparecen dos pequeños picos - que no es posible asignarlos como fundamentales, sobretonos o bandas de combinación, por lo que a falta de otros datos los hemos considerado como impurezas no reconocidas. Un problema similar ocurre con la banda situada a  $865\text{ cm}^{-1}$ .

Una posible asignación para el resto de las bandas se muestra en la tabla XI.

### III.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES: COEFICIENTES DE SCATTERING Y GRADOS DE DESPOLARIZACION.

Las medidas de coeficientes de scattering y grados de despolarización para la serie de etano y derivados deuterados han sido obtenidas con el instrumental cuya relación ha sido expuesta en el apartado I.1.1.

TABLA XI. Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos fundamentales de vibración del Etano 1,1,2,2- $\text{D}_4$  en estado gaseoso.

\* Confórmero antiperiplanar "ap", simetría  $\text{C}_{2h}$

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>a</sup>
$\nu_{10a}(\text{A}_g)$	2935 <sup>b</sup>	2938±2	2951
$\nu_1(\text{A}_g)$	2154 <sup>b</sup>	2153±2	2139
$\nu_2(\text{A}_g)$		ND	1332
$\nu_{11a}(\text{A}_g)$	1105 <sup>b</sup>	1118±3	1121
$\nu_{12a}(\text{A}_g)$		ND	1037
$\nu_3(\text{A}_g)$	872 <sup>b</sup>	870±2	873
$\nu_{10b}(\text{B}_g)$	2218 <sup>b</sup>	ND	2213
$\nu_{11b}(\text{B}_g)$		ND	1295
$\nu_{12b}(\text{B}_g)$		ND	962
$\nu_{7b}(\text{A}_u)$		NA	2226
$\nu_{8b}(\text{A}_u)$		NA	1316
$\nu_{9b}(\text{A}_u)$		NA	606
$\nu_4(\text{A}_u)$		NA	225
$\nu_{7a}(\text{B}_u)$		NA	2973
$\nu_5(\text{B}_u)$		NA	2133
$\nu_{8a}(\text{B}_u)$		NA	1268
$\nu_6(\text{B}_u)$		NA	1072
$\nu_{9a}(\text{B}_u)$		NA	691

a) Calculado con el campo de fuerzas de ref. [18]

b) Ref [17]; c) Fundamental en resonancia de Fermi

ND: posición no determinada con exactitud.

NA: Modo fundamental no activo en espectroscopía Raman.



TABLA XI. (continuación).

\*\* Confórmero sinclinal "sc", simetría  $C_2$

Modo	Otros autores	Este trabajo	
	Experimental	Experimental	Calculado <sup>a</sup>
$\nu_{10a}$ (A)	2954 <sup>b</sup>	2950 $\pm 2$	2967
$\nu_{7b}$ (A)		2215 $\pm 2$ <sup>c</sup>	2217
$\nu_1$ (A)	2164 <sup>b</sup>	2153 $\pm 2$	2140
$\nu_2$ (A)		ND	1306
$\nu_{8b}$ (A)		ND	1290
$\nu_{11a}$ (A)	1115 <sup>b</sup>	1106 $\pm 2$	1109
$\nu_{12a}$ (A)		1005 $\pm 2$	1005
$\nu_3$ (A)	901 <sup>b</sup>	899 $\pm 2$	897
$\nu_{9b}$ (A)		655 $\pm 3$	653
$\nu_4$ (A)		ND	225
$\nu_{7a}$ (B)		2945 $\pm 10$	2956
$\nu_{10b}$ (B)	2239 <sup>b</sup>	ND	2223
$\nu_5$ (B)		ND	2131
$\nu_{11b}$ (B)		ND	1316
$\nu_{8a}$ (B)		ND	1302
$\nu_6$ (B)		ND	1059
$\nu_{12b}$ (B)		ND	1011
$\nu_{9a}$ (B)		ND	623

a) Calculado con el campo de fuerzas de ref. [18]

b) Ref [17]; c) Fundamental en resonancia de Fermi.

ND: posición no determinada con exactitud.

Todos los resultados se han obtenido por dos métodos distintos de integración; medida de superficie a partir de un registro gráfico e integración numérica procesada por medio - de un miniordenador.

El error estimado para cada medida es del orden del 10% pudiendo llegar al 100% o más para aquellas bandas o grupos de bandas con muy baja relación señal-ruido.

Como se ha explicado anteriormente excepto para el Etano  $D_0$ , Etano  $D_6$  y Etano  $1,1,1-D_3$  la presentación de datos se efectúa por zonas claramente diferenciadas. Estas zonas aparecen definidas en el apartado anterior. Para los tres etanos citados además de esta presentación por zonas se presentan también los datos según modos normales de vibración, siguiendo para su descomposición criterios subjetivos lo más realistas posibles, asimismo para los compuestos Etano  $1,2-D_2$ , Etano  $1,1,2-D_3$  y Etano  $1,1,2,2-D_4$ , cada uno con sus dos conformeros "ap" y "sc" la presentación se hace según el espectro real obtenido es decir suma de los dos conformeros en la proporción aproximada de 2 "sc" + 1 "ap".

El cálculo de intensidades absolutas se ha efectuado tomando como patrón externo el coeficiente de scattering del  $N_2$  ( $12.25 \times 10^{-8} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [54], referido normalmente a la zona del espectro que más próxima en número de ondas se encontraba al número de ondas de la rama Q del  $N_2$  ( $2330 \text{ cm}^{-1}$ ) con el fin de minimizar las correcciones de sensibilidad del

instrumento.

Estos datos experimentales están expuestos en las Tablas XII-XXI, indicando también los valores correspondientes a las magnitudes  $\gamma'^2$  y  $\bar{\alpha}'^2$ .

En la bibliografía existe un escaso número de datos experimentales de los coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización para los etanos en fase gas, solo habiendo encontrado los siguientes para el Etano D<sub>0</sub>:

núm. de ondas (cm <sup>-1</sup> )	S	
	$g_1(45\bar{\alpha}'_j^2 + 7\gamma'_j^2)$ en 10 <sup>-8</sup> x cm <sup>4</sup> .g <sup>-1</sup>	
994	13.9	Yoshino  60
994	12.6	Schrötter  61
994	1.64 <sup>a</sup>	Stephenson  63
2940	3.85 <sup>a</sup>	Stephenson  63
	257.25 <sup>b</sup>	Stephenson  63
$\nu_{CH}$ (zona A)	328.3	Schrötter  61

a) Intensidad relativa de pico respecto a la rama Q del nitrógeno.

b) Intensidad integrada respecto a la rama Q del nitrógeno.

TABLA XII. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano  $D_0$  en fase gaseosa (a)

Zona	Banda o intervalo (c) de integración ( $cm^{-1}$ )	Modos de vibración incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2700 - 3100	1, 10	321.6	0.185	4.543	16.736
	2914 (calculado)	1	218.8 <sup>b</sup>	0.029 <sup>b</sup>	4.543	2.050
	2975±10	10	102.8 <sup>b</sup>	0.750 <sup>b</sup>	0.000	7.343
C	1250 - 1650	2, 11	12.3	0.716	0.007	1.711
	1388±5	2	1.3 <sup>b</sup>	0.474 <sup>b</sup>	0.007	0.139
	1470±10	11	11.0 <sup>b</sup>	0.75 <sup>b</sup>	0.000	0.786
D	850 - 1250	3, 12	10.3	0.181	0.147	0.526
	995±2	3	10.2 <sup>b</sup>	0.177 <sup>b</sup>	0.147	0.512
	1195±10	12	0.1 <sup>b</sup>	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.007

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales.  $S, \bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} cm^4 g^{-1}$ . b) Valor estimado en la descomposición. c) Número de ondas experimentales.

TABLA XIII. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano  $D_1$  en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de integración ( $cm^{-1}$ )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2680 - 3180	1, 5, 7 b, 10a, 10b	261.0	0.20	3.544	14.5
B	1980 - 2380	7a	32.4	0.16	0.488	1.49
C	1170 - 1680	2, 6, 8a, 8b 11a, 11b.	12.4	(0.77) <sup>b</sup>	0.000	1.771
D	780 - 1170	3, 9b, 12a, 12b.	11.0	0.19	0.153	0.585
E	680 - 780	9a	0.10	~0.0	c	c

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales, S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} cm^4.g^{-1}$ .

b) Posible descomposición de  $0.75 \pm 2.7\%$  de error. c) El desconocimiento del valor exacto de  $\rho_0$  impide el cálculo de  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$

TABLA XIV. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano 1,1-D<sub>2</sub> en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de Integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2680 - 3180	1, 7a, 10a, 10b.	218.2	0.19	3.042	11.613
B	1930 - 2400	5, 7b	63.0	0.20	0.856	3.500
C	1200 - 1680	2, 6, 8a, 8b, 11b.	9.7	0.73	0.003	1.364
D	810 - 1200	3, 11a, 12a, 12b	10.8	0.21	0.143	0.625
E	690 - 810	9a, 9b	0.15	~0.0	(b)	(b)

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales. S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup>.g<sup>-1</sup>.

b) El desconocimiento del valor de  $\rho_0$  impide el cálculo de  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$ .

TABLA XV. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) del Etano 1,2-D<sub>2</sub> "ap" y "sc" en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2730 - 3110	ap (1, 10b) sc (1,5,7b,10b)	216.2	0.21	2.859	12.507
B	1930 - 2400	ap (10a) sc (7a,10a)	68.5	0.18	0.980	3.483
C	1160 - 1630	ap (2, 11a,11b) sc (2,6,8a,8b,11a,11b)	9.4	0.74	0.002	1.333
D	800 - 1160	ap (3,12a,12b) sc (3,12a,12b)	9.6	0.19	0.134	0.511
E	630 - 730	ap ( - ) sc (9a,9b)	0.09	~ 0.0	b	b

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales. S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup>g<sup>-1</sup>.

b) El desconocimiento del valor exacto de  $\rho_0$  impide el cálculo de  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$ .

TABLA XVI. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano 1,1,1-D<sub>2</sub> en fase gaseosa (a).

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos de vibración incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2700 - 3120	1, 10	144	0.186	2.029	7.528
	2980±10	10	47.6	0.750 <sup>b</sup>	0.000	3.403
	2952±3	1	96.4	0.023	2.029	0.722
B	1950 - 2400	5, 7	89.6	0.252	1.056	6.012
	2220±10	7	38.5	0.750 <sup>b</sup>	0.000	2.750
	2085±3	5	51.1	0.031	1.056	0.512
C	1300 - 1600	2, 8	5.9	0.690	0.006	0.803
	1475±10	8	5.6	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.400
	1380±10	2	0.3	0.030	0.006	0.003

Continúa.



TABLA XVI. (continuación).

Zona	Intervalo de integración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
D	D <sub>1</sub> 1000 - 1300	6, 11, 12	6.5	0.405	0.047	0.625
	1122±2	6	2.4	0.051	0.047	0.039
	1110±10	12	0.07	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.005
	1070±10	11	4.0	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.286
	D <sub>2</sub> 750 - 1000 (905±2)	3	6.2	0.161	0.093	0.285
E	600 - 750 (670±10)	9	0.07	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.010

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales. S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}$ .

b) Valores asignados por simetría.

TABLA XVII. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales de los Etanos 1,1,2-D<sub>3</sub> "ap" y "sc" en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2680 - 3170	ap (1,7a,10b)	143.3	0.20	1.946	7.961
		sc (1,7a,10a)				
B	1880 - 2480	ap (5,7b,10a)	89.7	0.18	1.284	4.561
		sc (5,7b,10a)				
C	1190 - 1680	ap (2,6,8a,8b,11b)	6.8	0.59	0.020	0.841
		sc (2,6,8a,8b,11b)				
D	770 - 1190	ap (3,11a,12a,12b)	9.5	0.20	0.129	0.528
		sc (3,11a,12a,12b)				
E	610 - 770	ap (9a,9b)	0.10	0.10	0.002	0.003
		sc (9a,9b)				

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales, S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup>.g<sup>-1</sup>

TABLA XVIII. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano 1,1,1,2-D<sub>4</sub> en fase gaseosa (a).

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2780 - 3130	1, 10b	104.9	0.199	1.429	5.803
B	1880 - 2480	5, 7a, 7b, 10a	118.4	0.209	1.570	6.823
C	1210 - 1680	6, 8a, 8b	5.0	0.676	0.007	0.672
D	730 - 1210	2, 3, 11a, 11b, 12a, 12b.	12.5	0.237	0.154	0.798
E	590 - 730	9a, 9b	b	b		

-110-

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}$ .

b) Intensidad de las bandas menor que los límites de detección.

TABLA XIX. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales de los Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub> "ap" y "sc" en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A	2780 - 3130	ap (10a) sc (7a,10a)	99.7	0.22	1.283	5.993
B	1930 - 2430	ap (1,10b) sc (1,5,7b,10b)	116.8	0.19	1.628	6.216
C	1190 - 1480	ap (2,11b) sc (2,8a,8b,11b)	5.6	0.73	0.002	0.788
D	730 - 1190	ap (3,11a,12a,12b) sc (3,6,11a,12a,12b)	10.8	0.23	0.135	0.673
E	590 - 730	ap (---) sc (9a,9b)	0.07	~ 0.0	b	b

-111-

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales, S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}$

b) El desconocimiento del valor exacto de  $\rho_0$  impide al cálculo de  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$



TABLA XX. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano-D<sub>2</sub> en fase gaseosa (a)

Zona	Intervalo de integración (cm <sup>-1</sup> )	Modos normales incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
A <sub>1</sub>	2820 - 3100	7a	53.5	0.228	0.674	3.311
B	1880 - 2480	1,5,7b,10a,10b	150.6	0.209	1.997	8.678
C	1220 - 1600	2, 11b	2.7	0.722	0.001	0.373
D'	950 - 1220	6,8a,8b,11a,12a	8.2	0.337	0.075	0.687
D''	720 - 950	3, 12b	5.6	0.172	0.082	0.274
D=D'+D''	720 - 1220	3,6,8a,8b,11a,12a,12b	13.8	0.264	0.157	0.961
E	500 - 720	9a, 9b	0.04	~ 0.0	b	b

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales, S,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup>.g<sup>-1</sup>

b) El desconocimiento del valor exacto de  $\rho_0$  impide el cálculo de  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$

TABLA XXI. Coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales del Etano  $D_6$  en fase gaseosa (a).

Zona	Intervalo de integración ( $cm^{-1}$ )	Modos de vibración incluidos	S	$\rho_0$	$\bar{\alpha}'^2$ y $\gamma'^2$	
					$\bar{\alpha}'^2$	$\gamma'^2$
B	1900 - 2400	1, 10	168.0	0.190	2.342	8.941
	2220 $\pm$ 10	10 ( $E_g$ ) <sup>b</sup>	56.6 <sup>b</sup>	0.750 <sup>b</sup>	0.000	4.043
	2152 $\pm$ 2 y 2080 $\pm$ 2	1 ( $A_{1g}$ ) <sup>b</sup>	111.4 <sup>b</sup>	0.024 <sup>b</sup>	2.342	0.887
C	920 - 1250	2, 11, 12	6.69	0.473	0.037	0.716
	1150 $\pm$ 2	2 ( $A_{1g}$ ) <sup>b</sup>	1.83 <sup>b</sup>	0.040 <sup>b</sup>	0.037	0.023
	1050 $\pm$ 10	11 ( $E_g$ ) <sup>b</sup>	4.54 <sup>b</sup>	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.324
	960 $\pm$ 10	12 ( $E_g$ ) <sup>b</sup>	0.33 <sup>b</sup>	0.750 <sup>b</sup>	0.000	0.023
D	730 - 920	3	4.14	0.184	0.059	0.214
	840 $\pm$ 2	3 ( $A_{1g}$ )	4.14	0.184	0.059	0.214

a) Error estimado del 10% en todos los valores experimentales, D,  $\bar{\alpha}'^2$  y  $\gamma'^2$  en unidades de  $10^{-8} cm^4 g^{-1}$ .

b) Valores de S y  $\rho_0$  estimados en la descomposición.

#### IV. CALCULO DE PARAMETROS ELECTROOPTICOS DE ENLACE.

En el capítulo II hemos definido los denominados parámetros electroópticos de enlace, a partir de los cuales y utilizando la formulación de Montero-Del Río [10], es posible calcular las intensidades Raman absolutas de cualquier molécula.

Según dicha formulación, existen dos tipos de parámetros, que constituyen, la aproximación de orden cero y la aproximación de orden uno. Por los cálculos efectuados se puede estimar que más de un 80% de la intensidad total del espectro recae sobre la aproximación de orden cero.

Una de las hipótesis manejadas en dicha formulación es la transferibilidad de los parámetros electroópticos, según la cual sería posible calcular una colección de ellos que fuesen característicos de los enlaces C-H y C-C, para transferirlos a moléculas mayores y así poder predecir sus características espectrales.

Esta misma hipótesis la hemos utilizado para facilitar el cálculo de los etanos, pues hemos utilizado como valores iniciales para el enlace C-H, en la aproximación de orden cero, los ya calculados por Bermejo y Montero [4] en la molécula de metano y derivados deuterados.

Para la obtención del conjunto de parámetros de enlace de los etanos, hemos utilizado los datos experimentales

(ver apartado III.2) de las tres moléculas más simétricas de la familia de los derivados deuterados, que son el Etano  $D_0$  ( $D_{3d}$ ), Etano 1,1,1- $D_3$  ( $C_{3v}$ ) y Etano  $D_6$  ( $D_{3d}$ ), lo que supone un total de 23 modos Raman-activos, de los cuales 12 de ellos son doblemente degenerados. De los 23 coeficientes de scattering asociados a los 23 modos normales, sólo son linealmente independientes los pertenecientes a una sola de las moléculas, pudiendo calcular los otros a través de las relaciones de invarianza isotópica. La introducción del resto de los datos en el cálculo no añade nueva información sustancial, pero permite tener en cuenta la dispersión de las medidas experimentales y reducir el número de soluciones compatibles con el problema.

El campo de fuerzas utilizado para el cálculo de la matriz  $L$ , ha sido el de Duncan [18], ya discutido anteriormente.

Una relación de los valores de las constantes de fuerza en coordenadas internas se encuentra reproducida en la Tabla LV del apéndice. También se encuentra en el Apéndice la geometría utilizada, Tabla LII, la matriz  $U$  de vectores de vibración en coordenadas de simetría (genérica para todos los etanos), en la Tabla LIV, la definición de las coordenadas internas utilizadas, Tabla LIII, y las matrices de vectores propios de vibración (matriz  $L$ ), para cada uno de los derivados deuterados del etano en las Tablas LVII - LXIX.

Para efectuar el ajuste de los parámetros de enlace, se han utilizado dos programas de cálculo, el TENS y el IRAM. El programa de cálculo TENS se basa en la dependencia lineal



de las  $(\partial \alpha / \partial S_i)$ , respecto de los parámetros electroópticos, para resolver la ecuación en forma paramétrica y poder estudiar el peso específico que tienen en el cálculo los parámetros electroópticos tanto en la aproximación de orden cero como en la de orden uno.

Para obtener la resolución de la ecuación (31), en forma paramétrica, el programa TENS, da independientemente a cada parámetro el valor unidad y al resto en valor cero. Una vez resuelta la ecuación en estas condiciones obtiene los coeficientes con los que actúa dicho parámetro en el cálculo.

La correlación de estos coeficientes con los de la matriz  $\Pi$  a los cuales van multiplicados posteriormente y junto con la incertidumbre de la medida experimental a ajustar, nos va a proporcionar el peso real, en el cálculo, de cada parámetro electroóptico.

El programa IRAM es el que efectúa el ajuste propiamente dicho de los parámetros de enlace a los resultados experimentales. Utiliza para ello un método mínimo cuadrático, siendo posible aplicar toda la información obtenida a partir del programa TENS así como todas las restricciones físicas (expresadas como condiciones de ligadura numéricas) sobre algunos de los parámetros electroópticos, necesarias para una mejor resolución del problema.

A partir del programa TENS es posible escribir las

ecuaciones paramétricas de las  $\partial\alpha / \partial S_i$ , agrupadas según dos tipos de combinaciones ortogonales entre si:

$$T(S_i) = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{XX} + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{YY} + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{ZZ}, \quad (42)$$

$$U(S_i) = m \left[ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{ZZ} - \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{XX} \right] + n \left[ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{ZZ} - \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right)_{YY} \right], \quad (43)$$

La relación de dichas ecuaciones aparece en la Tabla XXII y constituyen la base general de partida para el análisis de las  $(\partial\alpha / \partial Q_j)$ .

Los parámetros electroópticos de orden cero se han definido en las ecuaciones (39) y las de orden uno se encuentran definidos como  $\partial\alpha_k / \partial q_{j \neq k}$ , donde k es el enlace y j es la coordenada interna, se representan por los elementos (a,b,c) de la diagonal de un tensor, y sus distintos tipos se encuentran definidos en la tabla LVI del Apéndice.

En el caso más general, el número de parámetros independientes con estas ecuaciones resulta demasiado grande para el cálculo de cada uno de ellos por lo que es necesario efectuar una serie de hipótesis físicamente razonables de forma que nos quede todo reducido a un sistema con menor o igual número de incógnitas que de ecuaciones independientes.

Las hipótesis que hemos utilizado son cuatro:

a) El tensor de polarizabilidad del enlace k tiene -

TABLA XXII. Derivadas de la polarizabilidad molecular, respecto de las coordenadas de simetría (Tabla LIV, Apéndice), en términos de parámetros electroópticos para las especies  $A_{1g}$  y  $E_g$  del Etano  $D_0$

Especie  $A_{1g}$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_1};$$

$$T(S_1) = 2.449 \left[ (\alpha'_{CH} + \beta'_{CH} + \gamma'_{CH}) + 2 (a_3 + b_3 + c_3) \right. \\ \left. + (a_4 + b_4 + c_4) + 2 (a_5 + b_5 + c_5) \right. \\ \left. + (a_7 + b_7 + c_7) \right]$$

$$U(S_1) = 0.408 \left[ 3 (\gamma'_{CH} - \beta'_{CH}) - 5 (\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH}) \right. \\ \left. + 6 (c_3 - b_3) - 10 (c_3 - a_3) + 3 (c_4 - b_4) \right. \\ \left. - 5 (c_4 - a_4) + 6 (c_5 - b_5) - 10 (c_5 - a_5) \right. \\ \left. + 6 (c_7 - a_7) \right]$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_2};$$

$$T(S_2) = 1.731 \left[ (a_8 + b_8 + c_8) + 2 (a_9 + b_9 + c_9) \right. \\ \left. + 2 (a_{10} + b_{10} + c_{10}) + (a_{11} + b_{11} + c_{11}) \right. \\ \left. + (a_{12} + b_{12} + c_{12}) - (a_{13} + b_{13} + c_{13}) \right. \\ \left. - 2 (a_{14} + b_{14} + c_{14}) - 2 (a_{15} + b_{15} + c_{15}) \right. \\ \left. - (a_{16} + b_{16} + c_{16}) - (a_{17} + b_{17} + c_{17}) \right]$$

TABLA XXII. (continuación).

$$\begin{aligned}
 U(S_2) = & -1.644 (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) + 0.288 [ 3 (c_8 - b_8) \\
 & - 5 (c_8 - a_8) + 6 (c_9 - b_9) - 10 (c_9 - a_9) \\
 & + 6 (c_{10} - b_{10}) - 10 (c_{10} - a_{10}) + 3 (c_{11} - b_{11}) \\
 & - 5 (c_{11} - a_{11}) - 6 (c_{12} - b_{12}) - 3 (c_{13} - b_{13}) \\
 & + 5 (c_{13} - a_{13}) - 6 (c_{14} - b_{14}) + 10 (c_{14} - a_{14}) \\
 & - 6 (c_{15} - b_{15}) + 10 (c_{15} - a_{15}) - 3 (c_{16} - b_{16}) \\
 & + 5 (c_{16} - a_{16}) + 6 (c_{17} - a_{17}) ]
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_3} ;$$

$$T(S_3) = \alpha'_{CC} + \beta'_{CC} + \gamma'_{CC} + 6 (a_6 + b_6 + c_6)$$

$$U(S_3) = (\gamma'_{CC} - \alpha'_{CC}) + 3 (c_6 - b_6) - 5 (c_6 - a_6)$$

Especie  $E_g$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_7} ;$$

$$\begin{aligned}
 XX(S_7) = & 0.0476 [(\gamma_{CH} - \beta_{CH}) - (\gamma_{CH} - \alpha_{CH})] \\
 & + 0.0962 [9 (\gamma'_{CH} - \beta'_{CH}) - (\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH}) \\
 & - 9 (c_3 - b_3) + (c_3 - a_3) + 9 (c_4 - b_4) \\
 & - (c_4 - a_4) - 9 (c_5 - b_5) + (c_5 - a_5)]
 \end{aligned}$$

TABLA XXII (continuación)

$$\begin{aligned} XZ(S_7) = & 0.0168 [7 (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) - (\gamma_{CH} - \beta_{CH}) - 3 (\gamma_{CC} - \alpha_{CC})] \\ & + 0.5443 [(\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH}) - (c_3 - a_3) + (c_4 - a_4) \\ & - (c_5 - a_5)] \end{aligned}$$

$\frac{\partial \alpha}{\partial S_8}$

$$\begin{aligned} XX(S_8) = & -0.0549 [(\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) + 19 (\gamma_{CH} - \beta_{CH})] \\ & + 0.0962 [9 (c_8 - b_8) - (c_8 - a_8) - 9 (c_9 - b_9) \\ & + (c_9 - a_9) - 9 (c_{10} - b_{10}) + (c_{10} - a_{10}) \\ & + 9 (c_{11} - b_{11}) - (c_{11} - a_{11})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} XZ(S_8) = & 0.1358 (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) + 0.368 (\gamma_{CH} - \beta_{CH}) \\ & - 0.0579 (\gamma_{CC} - \alpha_{CC}) + 0.5443 [(c_8 - a_8) \\ & - (c_9 - a_9) - (c_{10} - a_{10}) + (c_{11} - a_{11})] \end{aligned}$$

$\frac{\partial \alpha}{\partial S_9}$  ;

$$\begin{aligned} XX(S_9) = & -0.4219 [(\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) - (\gamma_{CH} - \beta_{CH})] \\ & + 0.0962 [9 (c_{13} - b_{13}) - (c_{13} - a_{13}) \\ & - 9 (c_{14} - b_{14}) + (c_{14} - a_{14}) - 9 (c_{15} - b_{15}) \\ & + (c_{15} - a_{15}) + 9 (c_{16} - b_{16}) - (c_{16} - a_{16})] \end{aligned}$$

TABLA XXII. (continuación)

$$\begin{aligned} XZ (S_9) = & 1.0443 (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) - 0.1491 (\gamma_{CH} - \beta_{CH}) \\ & + 0.133 (\gamma_{CC} - \beta_{CC}) + 0.5443 [(c_{13} - a_{13}) \\ & - (c_{14} - a_{14}) - (c_{15} - a_{15}) + (c_{16} - a_{16})] \end{aligned}$$

simetría cilíndrica :  $\alpha = \beta$  ;  $\alpha' = \beta'$  ;  $a_n = b_n$

b) Las interacciones a mas de dos enlaces son cero.

c) Las interacciones del tipo  $(\partial\alpha_k/\partial r_k)$  son cero, es decir no se modifica el estado de polarizabilidad de un enlace con la tensión de otro distinto a él.

d) Las interacciones del tipo  $(\partial\alpha_k/\partial\Delta\alpha_j)$  y  $(\partial\alpha_k/\partial\Delta\beta_j)$  para  $\Delta\alpha_j$  y  $\Delta\beta_j$  que no contengan al enlace  $k$  son cero, es decir la polarizabilidad de un enlace  $k$  no se ve afectada por la flexión de dos enlaces siempre que no intervenga el propio enlace  $k$ .

Con la aproximación "b" se hacen cero los parámetros de primer orden números 4, 5, 10, 11, 15, 16, 18, 19. Con la "c" se hacen cero los parámetros 3, 6 y 7, afectando tan sólo a los términos  $T(S_1)$ ,  $U(S_1)$ ,  $T(S_3)$ ,  $U(S_3)$  y  $\partial\alpha/\partial S_7$  (XX y XZ), cuando hemos aplicado anteriormente la aproximación "b".

Con la aproximación "d" se hacen cero los parámetros de primer orden 8, 12 y 14. Esta aproximación sólo afecta a los términos  $T(S_2)$ ,  $U(S_2)$ ,  $\partial\alpha/\partial S_8$  (XX y XZ) y  $\partial\alpha/\partial S_9$  (XX y XZ), si previamente hemos aplicado las aproximaciones "a" y "b" a las ecuaciones.

En el cálculo numérico hemos empleado las aproximaciones "a" y "b", que impuestas en el programa IRAM nos ha proporcionado un ajuste a los datos experimentales de las tres moléculas de etano ya citadas, de tal forma que ha sido posible obtener unos valores para  $(\partial\alpha/\partial Q_j)$  que permiten

reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales.

Si estas dos hipótesis las aplicamos al sistema de ecuaciones de la tabla XXII, estas quedan reducidas al siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$T(S_1) = 1.449 x_1 \quad (44)$$

$$T(S_2) = 1.731 x_2 \quad (45)$$

$$T(S_3) = x_3 \quad (46)$$

$$U(S_1) = -0.816 (x_5 + x_7) \quad (47)$$

$$U(S_2) = 0.576 x_6 - 1.644 x_8 \quad (48)$$

$$U(S_3) = x_4 \quad (49)$$

$$XX(S_7) = 0.7696 (x_7 + x_9) \quad (50)$$

$$XZ(S_7) = 0.5443 (x_7 + x_9) + 0.1008 x_8 - 0.0504 x_{10} \quad (51)$$

$$XX(S_8) = -1.098 x_8 + 0.7696 x_{11} \quad (52)$$

$$XZ(S_8) = 0.504 x_8 - 0.579 x_{10} + 0.5443 x_{11} \quad (53)$$

$$XX(S_9) = 0.7696 x_{12} \quad (54)$$

$$XZ(S_9) = 0.896 x_8 + 0.1333 x_{10} + 0.5443 x_{12} \quad (55)$$

donde.

$$x_1 = (2 \alpha'_{CH} + \gamma'_{CH}) + 2 (2a_3 + c_3) + (2a_7 + c_7) \quad (56)$$

$$x_2 = (2a_8 + c_8) + 2(2a_9 + c_9) + (2a_{12} + c_{12}) - (2a_{13} + c_{13}) - 2(2a_{14} + c_{14}) - (2a_{17} + c_{17}) \quad (57)$$

$$x_3 = (2 \alpha'_{CC} + \gamma'_{CC}) + 6 (2a_6 + c_6) \quad (58)$$

$$x_4 = (\gamma'_{CC} - \alpha'_{CC}) - 2 (c_6 - a_6) \quad (59)$$

$$x_5 = 2 (c_3 - a_3) - 3 (c_7 - a_7) \quad (60)$$



$$x_6 = - (c_8 - a_8) - 2 (c_9 - a_9) - 3 (c_{12} - a_{12}) \\ + (c_{13} - a_{13}) + 2 (c_{14} - a_{14}) + 3 (c_{17} - a_{17}) \quad (61)$$

$$x_7 = (\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH}) \quad (62)$$

$$x_8 = (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) \quad (63)$$

$$x_9 = - (c_3 - a_3) \quad (64)$$

$$x_{10} = (\gamma_{CC} - \alpha_{CC}) \quad (65)$$

$$x_{11} = (c_8 - a_8) - (c_9 - a_9) \quad (66)$$

$$x_{12} = (c_{13} - a_{13}) - (c_{14} - a_{14}) \quad (67)$$

A las doce ecuaciones ( 44 - 55 ), cuya resolución - nos ha permitido conocer los valores de  $(\partial\alpha/\partial Q_j)$ , hay que añadir otra ecuación más que es la correspondiente al dato experimental de la anisotropía de la polarizabilidad molecular  $\Gamma$  del etano dado por Bogaard [58] , que es  $0.765 \text{ Å}^3$ :

Esta magnitud es fácilmente calculable de forma teórica para el etano, sin mas que considerarla (debido a su simetría), como la formada por un  $\text{CH}_3-$ , un  $-\text{C}-\text{C}-$  y un  $-\text{CH}_3$ ;

$$\Gamma (\text{CH}_3 - \text{CH}_3) = 2 \Gamma (\text{CH}_3-) + \Gamma (\text{C} - \text{C}) \quad (68)$$

Como el metano tiene una polarizabilidad molecular isotropa, es decir con anisotropía cero, se puede considerar la de un  $\text{CH}_3-$  como la del metano menos la de un enlace  $-\text{C}-\text{H}$ , transformándose la expresión (68) en:

$$\Gamma (\text{CH}_3 - \text{CH}_3) = \Gamma (\text{C} - \text{C}) - 2\Gamma (\text{C} - \text{H}) \\ = (\gamma_{CC} - \alpha_{CC}) - 2 (\gamma_{CH} - \alpha_{CH}) = 0.765 \text{ Å}^3, \quad (69)$$

Con la utilización del programa IRAM hemos obtenido - dos colecciones distintas de valores numéricos de  $(\partial\alpha/\partial S_1)$ , cuya diferencia fundamental viene determinada por la ambigüedad existente en el signo del parámetro de orden cero  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$ . - La causa principal de dicha ambigüedad estriba en la escasa información sobre el bending del enlace C - C que puede proporcionar la molécula de etano al sólo disponer de uno de dichos enlaces y no existir posibilidad de movimientos del tipo de flexión del ángulo C - C - C .

Los valores obtenidos para dichas  $(\partial\alpha/\partial S_1)$  se encuentran expuestos en la tabla XXIII.

La resolución del sistema formado por las ecuaciones (44 - 55) con los valores de  $(\partial\alpha/\partial S_1)$  del cálculo I nos conducen a un valor de  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$  igual a  $1.32 \text{ \AA}^3$  mientras que el - valor obtenido para dicho parámetro con el cálculo II es de --  $- 1.37 \text{ \AA}^3$  .

Con sólo ese sistema de ecuaciones no podríamos determinar qué colección de valores de  $(\partial\alpha/\partial S_1)$  es la mejor, pero si este parámetro lo aplicamos a la ecuación (69) obtendríamos:

a) con  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$  del cálculo I:

$$\Gamma(\text{CH}_3 - \text{CH}_3) = 0.86 \text{ \AA}^3, \quad (70)$$

b) con  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$  del cálculo II:

$$\Gamma(\text{CH}_3 - \text{CH}_3) = - 1.89 \text{ \AA}^3, \quad (71)$$

valores que comparados con el  $0.765 \text{ \AA}^3$  experimental, descartan

inequívocamente el cálculo II, siendo importante señalar la precisión que supone el valor de  $\Gamma(\text{CH}_3-\text{CH}_3) = 0.86 \text{ \AA}^3$  calculado a partir del espectro Raman.

La resolución del sistema de ecuaciones (44 - 55) nos conduce entonces a los siguientes valores:

$$x_1 = 3.2756 \text{ \AA}^2 \quad (72)$$

$$x_2 = -0.1919 \text{ \AA}^2 \quad (73)$$

$$x_3 = 3.2874 \text{ \AA}^2 \quad (74)$$

$$x_4 = 2.3355 \text{ \AA}^2 \quad (75)$$

$$x_5 + x_7 = 1.7652 \text{ \AA}^2 \quad (76)$$

$$x_6 = -0.0719 \text{ \AA}^2 \quad (77)$$

$$x_7 + x_9 = 2.1660 \pm 0.0001 \text{ \AA}^2 \quad (78)$$

$$x_8 = 0.2292 \text{ \AA}^3 \quad (79)$$

$$x_{10} = 1.3214 \text{ \AA}^3 \quad (80)$$

$$x_{11} = -0.1539 \text{ \AA}^2 \quad (81)$$

$$x_{12} = -0.4561 \text{ \AA}^2 \quad (82)$$

Debido a la estructura del sistema de ecuaciones, resulta imposible separar las variables  $x_5$  con  $x_7$  y  $x_7$  con  $x_9$ , - con lo cual el sistema queda superdeterminado y daría lugar, - caso de no corresponder los valores de  $(\partial\alpha/\partial Q_j)$  a magnitudes - físicas realistas, a la obtención de diversos valores de las  $x$  que cumpliesen los valores experimentales, sin embargo la ob-- tención de  $x_7 + x_9$  a partir de la ecuación (51) conduce al va-- lor de  $2.1659 \text{ \AA}^3$  mientras que si empleamos la ecuación (52) ob-- tenemos el valor de  $2.1662 \text{ \AA}^2$ , concordancia que podemos consi

TABLA XXIII. Valores numéricos de los términos de las  $(\partial\alpha/\partial S_i)$  que mejor reproducen las intensidades y grados de polarización experimentales del Etano  $D_0$ , en conexión con los vectores propios vibracionales (Matriz II) del campo de fuerzas de Duncan [18].

Término	Cálculo I ( $\text{\AA}^2$ )	Cálculo II ( $\text{\AA}^2$ )
T ( $S_1$ )	8.022	7.988
T ( $S_2$ )	- 0.332	- 0.329
T ( $S_3$ )	3.287	3.251
U ( $S_1$ )	- 1.440	- 1.448
U ( $S_2$ )	- 0.418	- 0.423
U ( $S_3$ )	2.336	2.339
XX ( $S_7$ )	1.667	1.545
XZ ( $S_7$ )	1.135	1.187
XX ( $S_8$ )	- 0.370	0.010
XZ ( $S_8$ )	- 0.045	0.410
XX ( $S_9$ )	- 0.351	0.051
XZ ( $S_9$ )	0.133	0.080

derar como muy satisfactoria.

Si a la definición de las  $x_1$  aplicamos las aproximaciones "c" o de no influencia en la polarizabilidad de un enlace con las tensiones de enlaces vecinos y la "d" o de no influencia en un enlace de flexiones que no contengan a dicho enlace, obtenríamos que:

$$2 \alpha'_{CH} + \gamma'_{CH} = 3.2756 \text{ \AA}^2 \quad (83)$$

$$2 (2a_9 + c_9) - (2a_{13} + c_{13}) - (2a_{17} + c_{17}) = -0.1919 \text{ \AA}^2 \quad (84)$$

$$2 \alpha'_{CC} + \gamma'_{CC} = 3.2874 \text{ \AA}^2 \quad (85)$$

$$\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH} = 1.7652 \text{ \AA}^2 \quad (\text{de la ecuación 76}) \quad (86)$$

$$\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH} = 2.1660 \text{ \AA}^2 \quad (\text{de la ecuación 78}) \quad (87)$$

$$\gamma'_{CC} - \alpha'_{CC} = 2.3355 \text{ \AA}^2 \quad (88)$$

$$\gamma_{CH} - \alpha_{CH} = 0.2292 \text{ \AA}^3 \quad (89)$$

$$\gamma_{CC} - \alpha_{CC} = 1.3214 \text{ \AA}^3 \quad (90)$$

$$(c_{17} - a_{17}) = 0.2707 \text{ \AA}^2 \quad (91)$$

$$(c_9 - a_9) = 0.1539 \text{ \AA}^2 \quad (92)$$

$$(c_{13} - a_{13}) = -0.4561 \text{ \AA}^2 \quad (93)$$

Como se ve la aplicación de estas hipótesis conduce a una contradicción que se expresa en las ecuaciones 86 y 87.

La hipótesis "c" hace que tanto  $x_5$  como  $x_9$  sean iguales a cero. Si hacemos la diferencia entre  $x_7 + x_9$  y  $x_5 + x_7$

nos quedaría

$$x_9 - x_5 = 0.4008 \text{ \AA}^2 \quad (94)$$

o bien

$$(c_7 - a_7) - (c_3 - a_3) = 0.1336 \text{ \AA}^2 \quad (95)$$

Si aventuramos la hipótesis de que en valor absoluto - los dos parámetros tienen valores similares, única posibilidad que puede estar de acuerdo con la hipótesis de que sean muy pequeños, tendríamos que  $c_3 - a_3$  debería valer del orden de - - -0.067, lo que nos da un valor  $(\gamma'_{CH} - \alpha'_{CH}) = 2.0990 \text{ \AA}^2$

Con estos valores obtenidos se puede calcular  $(\gamma_{CH} - \alpha_{CH})$ ,  $\alpha'_{CH}$ ,  $\gamma'_{CH}$ ,  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$ ,  $\alpha'_{CC}$  y  $\gamma'_{CC}$ , los cuales hemos comparado con los ya existentes (Tabla XXIV) para estos enlaces, calculados a partir de otras moléculas. Una buena concordancia con dichos parámetros electroópticos daría un fuerte apoyo a la fiabilidad de los cálculos y a la hipótesis de transferibilidad de - parámetros electroópticos de enlace entre moléculas semejantes.

Una relación comparativa se muestra en la tabla XXIV donde, como se puede apreciar, aparece una concordancia altamente satisfactoria, lo cual nos induce a pensar que son perfectamente válidas las hipótesis realizadas y que es posible aplicar, con grandes esperanzas, la formulación empleada para el cálculo de los coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho$ ) de las restantes moléculas propuestas.

TABLA XXIV. Valores de los parámetros electroópticos de enlace del etano en la aproximación de orden cero, calculados a partir de las ecuaciones 83-93, comparados con los de otras moléculas.

Parámetro	enlace C - H			enlace C - C					
	Etano	Metano <sup>a</sup> CHCl <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Etileno <sup>d, f</sup>	Acetileno <sup>d, f</sup>	Acetileno <sup>e</sup>			
$\gamma - \alpha(A)$ <sup>0,3</sup>	0.229	0.276	-0.32	-0.268	-0.067	0.025	1.320	1.412	1.740
$\gamma - \beta(A)$ <sup>0,3</sup>	0.229	0.276	-0.32	-0.268	-0.134	0.025	1.320	1.750	1.740
$\alpha'$ <sup>0,2</sup> (A)	0.392	0.449	0.36	0.484	0.702	0.482	0.318	1.588	2.507
$\beta'$ <sup>0,2</sup> (A)	0.392	0.449	0.36	0.484	0.166	0.482	0.318	1.454	2.507
$\gamma'$ <sup>0,2</sup> (A)	2.491	2.506	2.00	2.390	-2.541	2.3447	2.653	4.716	5.481

a) Ref|4| ; b) Ref|11| ; c) Ref|12| ; d) Ref|65| ; e) Ref|14| ;

f) Cálculos efectuados en la aproximación de simetría de enlace no cilíndrica.

V. VALORES CALCULADOS DE LOS COEFICIENTES DE SCATTERING Y -  
GRADOS DE DESPOLARIZACION PARA EL ETANO Y SUS DERIVADOS -  
DEUTERADOS.

En el análisis efectuado en el apartado anterior hemos dado un contenido físico a la formulación matemática -- empleada para el cálculo de las intensidades Raman absolutas.

Sin embargo para poder aplicar dicha formulación al - cálculo que nos hemos propuesto, se plantean dos problemas:

a) Necesidad de dar un valor numérico a todos los parámetros electroópticos que intervienen en el cálculo.

b) Indeterminación del signo del parámetro ( $\gamma_{CC}^{-\alpha_{CC}}$ ), aunque apoyando más firmemente el valor positivo en base a la anisotropía de la polarizabilidad molecular del etano en equilibrio.

Como habíamos visto en el apartado anterior, hemos - podido deducir las relaciones que han de guardar entre sí de terminados conjuntos de parámetros que venían expresados por las variables  $x_1 \dots x_{12}$  (eq: 56-67). Sin embargo a través de estas relaciones resulta imposible determinar los valores específicos que toman cada uno de los elementos de los tensores ( $\partial^{\alpha_k} / \partial q_j$ ) que constituyen la aproximación de orden uno.

Esto nos ha obligado a asignar unos valores a estos - parámetros electroópticos de forma que cumplan las condiciones impuestas por la solución del sistema para su cálculo.



Por otro lado, el cálculo de la anisotropía estática de la molécula de Etano  $D_0$ , apoyaba firmemente el valor positivo del parámetro  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$ , pero hemos preferido también tomar la solución negativa para aplicarla al cálculo de los coeficientes de scattering y grados de despolarización de la familia de derivados deuterados del etano así como al propano, con la finalidad de estudiar el comportamiento de cada una de dichas soluciones en dicho cálculo. Los valores que toman los parámetros electroópticos para cada una de las dos colecciones se muestran en las tablas XXV y XXVI.

Los resultados obtenidos se han expuesto de dos formas distintas: a) Valores de coeficientes de scattering y grados de despolarización para cada modo normal de vibración de cada molécula y b) valores de coeficientes de scattering y grados de despolarización agrupados por zonas de modo que estas coincidan con las experimentales utilizadas en la descomposición espectral de cada molécula. Estos resultados se muestran en las tablas XXVII - XXXIX.

Teniendo en cuenta las expresiones (9) y (10) que relacionan la traza y la anisotropía del tensor derivada de polarizabilidad molecular respecto de las coordenadas normales  $(\partial\alpha / \partial Q_j)$  con los coeficientes de scattering y grados de despolarización de cada modo normal, es posible calcular fácilmente dichas trazas y anisotropías del tensor  $(\partial\alpha / \partial Q_j)$  y así

TABLA XXV. Parámetros electroópticos de enlace (a), utilizados en el cálculo I ( $(\gamma_{CC}-\alpha_{CC})=1.323 \text{ \AA}^3$  para el enlace C-C).

<u>Orden cero</u>			
Enlace	$(\gamma-\alpha) \text{ \AA}^3$	$\alpha' \text{ \AA}^2$	$\gamma' \text{ \AA}^2$
C - H	0.230	0.360	2.440
C - C	1.323	0.295	2.800
<u>Orden uno</u>			
Tipo <sup>b</sup>	$\alpha' \text{ \AA}^2$	$\gamma' \text{ \AA}^2$	
3	0.0413	- 0.0437	Los parámetros tipos: 1,2, 4, 5, 10, 11, 15, 16, 18 y 19 se han tomado igual a cero en virtud de las aproximaciones de simetría cilíndrica y lejanía ya descritas en el apartado III.2.1.
6	- 0.0340	0.0510	
7	- 0.0067	0.0423	
8	0.0113	- 0.1077	
9	- 0.0060	0.0280	
12	0.0537	0.0997	
13	0.1293	- 0.1907	
14	- 0.0017	0.1333	
17	- 0.0174	0.0526	

a) Estos parámetros representan un modelo matemático que se ajusta al modelo físico descrito en III.2.1 ; b) La definición del tipo de parámetro electroóptico de orden uno se encuentra en la tabla LVI del Apéndice.

TABLA XXVI. Parámetros electroópticos de enlace <sup>a</sup>, utilizados en el cálculo II ( $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC}) = -1.370 \text{ \AA}^3$  para el enlace C - C).

Orden cero

<u>Enlace</u>	<u><math>(\gamma - \alpha) \text{ \AA}^3</math></u>	<u><math>\alpha' \text{ \AA}^2</math></u>	<u><math>\gamma' \text{ \AA}^2</math></u>
C - H	0.256	0.374	2.393
C - C	- 1.370	0.317	2.449

Orden uno

<u>Tipo <sup>b</sup></u>	<u><math>\alpha' \text{ \AA}^2</math></u>	<u><math>\gamma' \text{ \AA}^2</math></u>	
3	0.0230	0.0110	Los parámetros tipos 1, 2, 4, 5, 10, 11, 15, 16, 18 y 19 se han tomado igual a cero en virtud de las aproximaciones de simetría cilíndrica y <u>lejanía</u> ya descritas en el apartado III.2.1.
6	0.0440	- 0.0600	
7	- 0.0310	0.0680	
8	- 0.0640	0.0960	
9	0.0550	- 0.1580	
12	0.0530	0.0880	
13	0.0180	- 0.0050	
14	0.0530	- 0.0170	
17	0.0010	0.0450	

a) Estos parámetros representan un modelo matemático que se ajusta al modelo físico descrito en III.2.1 ; b) La definición del tipo de parámetro electroóptico de orden uno se encuentra en la tabla LVI del Apéndice.

-135-

poder efectuar comprobaciones mas directas en el espectro sobre la relación existente entre la parte isótropa y la parte anisótropa.

TABLA XXVII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_s$ ) del Etano  $D_0$  ( $D_{3d}$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Mdm. de ondas ( $cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>	S <sup>b</sup>		$\rho_s$	
			I	II	I	II
$\nu_{10}$	$E_g$	2967	116.2	113.9	0.750	0.750
$\nu_1$	$A_{1g}$	2914	194.9	193.6	0.019	0.018
$\nu_{11}$	$E_g$	1475	10.8	10.8	0.750	0.750
$\nu_2$	$A_{1g}$	1406	0.28	0.21	0.377	0.306
$\nu_{12}$	$E_g$	1202	0.97	0.45	0.750	0.750
$\nu_3$	$A_{1g}$	1000	8.5	8.3	0.176	0.174

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} cm^4 \cdot g^{-1}$ .

TABLA XXVIII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho$ ) del Etano  $D_1$  ( $C_2$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	$S^b$		$\rho$	
				I	II	I	II
$\nu_{10b}$	A"	2998	A	0.0005	0.0005	0.750	0.750
$\nu_{10a}$	A'	2985		23.2	22.8	0.631	0.629
$\nu_{7b}$	A"	2967		58.1	56.9	0.750	0.750
$\nu_5$	A'	2937		78.6	77.6	0.132	0.129
$\nu_1$	A'	2913		96.4	95.7	0.019	0.018
$\nu_{7a}$	A'	2177	B	29.3	30.0	0.184	0.184
$\nu_{8a}$	A'	1481	C	1.3	1.5	0.746	0.747
$\nu_{11b}$	A"	1480		2.7	2.7	0.750	0.750
$\nu_{11a}$	A'	1457		3.3	3.2	0.750	0.750
$\nu_6$	A'	1399		0.17	0.14	0.345	0.284
$\nu_{8b}$	A"	1315		2.46	1.6	0.750	0.750
$\nu_2$	A'	1304		0.51	0.61	0.273	0.339
$\nu_{12b}$	A"	1163	D	0.20	1.0	0.750	0.750
$\nu_{12a}$	A'	1123		1.2	0.62	0.400	0.207
$\nu_3$	A'	984		7.8	7.6	0.173	0.170
$\nu_{9b}$	A"	807		0.01	0.02	0.750	0.750
$\nu_{9a}$	A'	715	E	0.15	0.11	0.334	0.334
$\nu_4$	A"	271	F	0.002	0.01	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TABLA XXIX. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_p$ ) del Etano 1,1-D<sub>2</sub> ( $\rho_s$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc. I) y XXVI (calc. II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	S <sup>b</sup>			$\rho_p$		
				I	II	III	I	II	III
$\nu_{10a}$	A'	2989	A	13.6	13.4	0.372	0.369	0.369	0.369
$\nu_{10b}$	A"	2983		28.3	27.9	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{7a}$	A'	2955		64.8	63.9	0.385	0.382	0.382	0.382
$\nu_1$	A'	2913		97.5	96.8	0.019	0.018	0.018	0.018
$\nu_{7b}$	A"	2220	B	16.3	17.6	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_5$	A'	2136		39.3	39.3	0.074	0.211	0.075	0.221
$\nu_{8a}$	A'	1479	C	2.6	2.8	0.748	0.749	0.749	0.749
$\nu_{8b}$	A"	1479		2.2	2.6	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_6$	A'	1399		0.17	0.14	0.317	0.708	0.452	0.711
$\nu_2$	A'	1312		1.2	0.69	0.572	0.471	0.471	0.471
$\nu_{11b}$	A"	1305	D	2.1	2.1	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{11a}$	A'	1129		1.7	1.3	0.216	0.129	0.129	0.129
$\nu_{12b}$	A"	1114		0.65	0.08	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{12a}$	A'	1082		1.8	2.5	0.278	0.233	0.388	0.225
$\nu_3$	A'	950	E	6.2	6.0	0.190	0.185	0.185	0.185
$\nu_{9a}$	A'	737		0.18	0.22	0.248	0.320	0.320	0.320
$\nu_{9b}$	A"	664		0.05	0.03	0.780	0.328	0.750	0.328
$\nu_4$	A"	259		0.001	0.005	0.750	0.750	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TAULA XXX. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_p$ ) del Etano 1,2- $D_2$  ( $C_{2H_4}$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	$S^b$		$\rho_p$	
				I	II	I	II
10b	$u_j$	2967	A	58.1	57.0	0.750	0.750
	$A_j$	2933		144.2	143.0	0.087	0.085
10a	$u_j$	2176	B	57.2	59.0	0.182	0.195
	$A_j$	2176		57.2	59.0	0.182	0.195
11a	$u_j$	1451	C	4.0	4.1	0.749	0.714
	$A_j$	1329		4.5	3.2	0.750	0.750
12a	$u_j$	1317	D	1.2	1.1	0.304	0.299
	$A_j$	1317		1.2	1.1	0.304	0.299
12b	$u_j$	1131	D	0.34	1.8	0.750	0.750
	$A_j$	1064		4.4	3.9	0.206	0.166
J	$u_j$	905	D	4.7	4.3	0.198	0.169
	$A_j$	905		4.7	4.3	0.198	0.169

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .



TABLA XXXI. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y ángulos de despolarización ( $\rho$ ) del Etano 1,2-D<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc. I) y XXVI (calc. II)

Modo	Espectro	Número de ondas	Zona	S <sub>b</sub>		I <sub>I</sub>		I <sub>II</sub>		I <sub>IV</sub>		I <sub>V</sub>	
				I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$\nu_{10b}$	B	2992		9.9	10.0	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{7b}$	A	2977		40.5	39.8	0.580	0.580	0.221	0.578	0.218	0.578	0.218	0.578
$\nu_1$	A	2940	A	129.5	128.5	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
$\nu_5$	B	2934		20.6	20.3	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{10a}$	A	2181		45.0	45.2	0.072	0.072	0.072	0.074	0.192	0.074	0.192	0.074
$\nu_{7a}$	B	2174	B	14.0	15.4	0.750	0.750	0.180	0.750	0.180	0.750	0.180	0.750
$\nu_{11a}$	A	1462		1.1	0.97	0.749	0.749	0.749	0.748	0.667	0.748	0.667	0.748
$\nu_{8a}$	B	1453		3.0	3.0	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{8b}$	A	1330		2.0	1.5	0.624	0.624	0.624	0.587	0.667	0.587	0.667	0.587
$\nu_{11b}$	B	1316	C	0.16	0.10	0.750	0.750	0.672	0.750	0.672	0.750	0.672	0.750
$\nu_2$	A	1291		2.4	2.2	0.543	0.543	0.543	0.542	0.542	0.542	0.542	0.542
$\nu_8$	B	1280		1.3	1.6	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{12a}$	A	1119		0.64	1.3	0.296	0.296	0.296	0.493	0.209	0.493	0.209	0.493
$\nu_{12b}$	B	1046	D	0.51	0.11	0.750	0.750	0.201	0.750	0.201	0.750	0.201	0.750
$\nu_9$	A	976		7.7	7.5	0.169	0.169	0.169	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167
$\nu_{9a}$	B	745	E	0.05	0.002	0.750	0.750	0.128	0.750	0.128	0.750	0.128	0.750
$\nu_{9b}$	A	670		0.19	0.16	0.267	0.267	0.267	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204
$\nu_4$	A	252	F	0.007	0.035	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] / b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TABLA XXXII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y ordenes de despolariización ( $\sigma_0$ ) del sistema L.L.L-0<sub>3</sub> ( $C_{2v}$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XIV (calc.I) y XVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	S <sup>b</sup>		$\sigma_0$	
				I	II	I	II
$\nu_{10}$	E	2983	A	56.6	55.7	0.750	0.750
$\nu_1$	A <sub>1</sub>	2913		97.8	97.2	0.019	0.018
				154.4	154.9	0.206	0.201
$\nu_7$	E	2220	B	32.8	35.0	0.750	0.750
$\nu_5$	A <sub>1</sub>	2096		46.8	46.5	0.025	0.024
				79.6	81.5	0.236	0.246
$\nu_8$	E	1478	C	4.8	5.6	0.750	0.750
$\nu_2$	A <sub>1</sub>	1399		0.16	0.13	0.729	0.731
				4.96	5.73	0.314	0.245
$\nu_6$	A <sub>1</sub>	1124	D <sub>1</sub>	3.4	3.4	0.065	0.021
$\nu_{12}$	E	1114		1.4	0.13	0.750	0.750
				4.8	3.53	0.198	0.086
$\nu_{11}$	E	1063	D <sub>2</sub>	2.7	3.2	0.750	0.750
$\nu_3$	A <sub>1</sub>	907		5.5	5.3	0.194	0.189
				8.2	8.5	0.335	0.354
$\nu_9$	E	677	E	0.11	0.12	0.750	0.750
				0.11	0.12	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TABLA XXXIII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_s$ ) del Etano 1,1,2-D<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc. I) y XXVI (calc. II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	Y			P <sub>s</sub>		
				I			II		
V <sub>10b</sub>	A"	2983	A	28.3	27.9	0.750	0.750	0.750	0.221
V <sub>7a</sub>	A'	2964		65.9	65.4	0.094	0.224	0.092	0.206
V <sub>1</sub>	A'	2936		54.0	53.5	0.208	0.208	0.206	
V <sub>7b</sub>	A"	2220	B	16.3	17.6	0.750	0.750	0.750	0.208
V <sub>10a</sub>	A'	2178		34.3	34.9	0.133	0.197	0.142	0.102
V <sub>5</sub>	A'	2135		35.1	35.3	0.097	0.097	0.102	
V <sub>8a</sub>	A'	1458	C	2.1	2.0	0.749	0.749	0.749	0.646
V <sub>2</sub>	A'	1317		0.26	0.14	0.717	0.692	0.692	0.750
V <sub>8b</sub>	A"	1315		0.04	0.03	0.750	0.645	0.750	0.750
V <sub>11b</sub>	A"	1292	D	4.1	4.1	0.750	0.750	0.750	0.310
V <sub>6</sub>	A'	1290		1.5	1.5	0.307	0.307	0.310	
V <sub>11a</sub>	A'	1086		2.8	2.9	0.252	0.252	0.278	0.233
V <sub>12b</sub>	A"	1080	E	0.33	0.35	0.750	0.233	0.750	0.508
V <sub>12a</sub>	A'	1011		0.52	0.37	0.564	0.564	0.508	0.180
V <sub>3</sub>	A'	949		6.3	6.1	0.186	0.186	0.180	
V <sub>9b</sub>	A"	675	F	0.06	0.006	0.750	0.750	0.750	0.239
V <sub>9a</sub>	A'	657		0.20	0.20	0.238	0.338	0.226	0.750
V <sub>4</sub>	A"	239		0.008	0.035	0.750	0.750	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] ; b) En unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup> g<sup>-1</sup>.

TABLA XXXIV. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de depolarización ( $P_p$ ) del Estado 1,1,2- $Q_3$  ( $C_1$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modelo	Espectro	Número de ondas	Zona	$S^b$			$P_p$		
				I	II	III	I	II	III
$\nu_{10b}$	A	2988	A	15.2	15.0	0.499	0.499	0.497	0.497
$\nu_{7a}$	A	2957		45.3	44.6	148.3	0.484	0.223	0.220
$\nu_1$	A	2938		89.4	88.7	0.091	0.091	0.089	0.089
$\nu_{7b}$	A	2220	B	14.2	15.4	0.728	0.728	0.710	0.710
$\nu_{10a}$	A	2177		33.0	34.2	86.3	0.194	0.198	0.210
$\nu_5$	A	2136		36.6	36.7	0.073	0.073	0.075	0.075
$\nu_{8a}$	A	1458	C	1.9	2.0	0.750	0.750	0.750	0.750
$\nu_{8b}$	A	1330		2.2	1.7	0.600	0.600	0.563	0.563
$\nu_2$	A	1307		1.4	1.3	7.3	0.645	0.668	0.645
$\nu_6$	A	1301		1.8	1.6	0.664	0.664	0.656	0.656
$\nu_{11b}$	A	1277		0.64	0.74	0.746	0.746	0.746	0.746
$\nu_{11a}$	A	1111		2.8	2.3	0.176	0.176	0.111	0.111
$\nu_{12b}$	A	1073	D	1.0	2.1	0.470	0.470	0.605	0.605
$\nu_{12a}$	A	1018		1.7	1.4	0.324	0.324	0.252	0.252
$\nu_3$	A	900		4.8	4.5	0.198	0.198	0.174	0.174
$\nu_{9b}$	A	721	E	0.09	0.083	0.310	0.310	0.295	0.295
$\nu_{9a}$	A	634		0.003	0.022	0.360	0.360	0.323	0.289
$\nu_4$	A	318	F	0.002	0.002	0.010	0.788	0.760	0.760

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] ; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TAULA XXV. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $P_p$ ) del Estado 1,1,1,2-0<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	S <sup>b</sup>			P <sub>p</sub>		
				I	II	III	I	II	III
$\nu_{10b}$	A"	2983	A	28.3	27.9	98.9	0.750	0.217	0.750
$\nu_1$	A'	2939		71.6	71.1	0.086	0.085	0.215	
$\nu_{7a}$	A'	2220	B	13.6	14.6	0.720	0.722	0.750	0.229
$\nu_{7b}$	A"	2220		16.4	7.5	0.750	0.750	0.209	0.024
$\nu_{10a}$	A"	2177		33.8	35.1	0.194	0.157		
$\nu_5$	A'	2096		44.3	44.0	0.025			
$\nu_{8a}$	A'	1457	C	2.0	2.1	0.750	0.750	0.650	
$\nu_{8b}$	A"	1302		2.1	2.1	0.750	0.750		
$\nu_6$	A'	1302		0.59	0.56	0.170			
$\nu_2$	A'	1124	D	3.3	3.3	0.067	0.070	0.274	
$\nu_{11b}$	A"	1081		0.54	0.07	0.750	0.750		
$\nu_{11a}$	A'	1063		1.4	1.6	0.750	0.750		
$\nu_{12b}$	A"	1061		1.3	2.0	0.750	0.750		
$\nu_{12a}$	A'	991		1.1	0.49	0.494	0.274		
$\nu_3$	A'	885		5.0	4.8	0.192	0.181		
$\nu_{9b}$	A"	669	E	0.052	0.026	0.750	0.750	0.402	
$\nu_{9a}$	A'	621		0.040	0.051	0.277	0.358		
$\nu$	A"	229	F	0.002	0.019	0.780	0.750	0.780	

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] / b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

TAULA XXVI. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_s$ ) del E<sub>2u</sub> 1,1,2,2-U<sub>4</sub> (C<sub>2h</sub>), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	S <sup>b</sup>		II		$\rho_s$		II	
				I	II	I	II	I	II	I	II
$\nu_{10a}$	A <sub>y</sub>	2951	A	99.0	99.0	97.9	97.9	0.230	0.230	0.227	0.227
$\nu_{10b}$	B <sub>y</sub>	2213	B	30.8 78.0	108.8	34.1 78.3	112.4	0.750 0.073	0.205	0.750 0.075	0.218
$\nu_1$	A <sub>y</sub>	2139									
$\nu_2$	A <sub>y</sub>	1332	C	2.2 3.6	5.8	1.8 3.7	5.5	0.520 0.750	0.657	0.483 0.750	0.652
$\nu_{11b}$	B <sub>y</sub>	1295									
$\nu_{11a}$	A <sub>y</sub>	1121	D	0.96 0.84 5.1	-11.8	4.0 2.6 0.09 4.8	11.5	0.207 0.692 0.750 0.193	0.257	0.140 0.728 0.750 0.175	0.254
$\nu_{12a}$	A <sub>y</sub>	1037									
$\nu_{12b}$	B <sub>y</sub>	962									
$\nu_j$	A <sub>j</sub>	873									

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] ; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

Tabla XXXVII. Valores calculados de coeficientes de acuración (S) y grado de homogeneización ( $\mu_s$ ) del ERM 1,1,2,2- $\text{D}_4$  ( $\text{C}_2$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (cálculo) y XXVI (cálculo).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	$\mu_s$			
				I	II	III	IV
$\nu_{10a}$	A	2967	A	67.1	66.6	96.4	0.086
	B	2956		30.2	29.8	0.750	0.228
$\nu_{10b}$	A	2223	B	7.8	8.5	0.750	0.750
	B	2217		23.2	25.5	0.743	0.743
$\nu_{11a}$	A	2140	C	73.0	72.9	114.0	0.205
	B	2131		6.6	7.2	0.039	0.217
$\nu_{11b}$	A	1316	D	0.06	0.04	0.750	0.750
	B	1306		1.3	1.2	0.642	0.627
$\nu_{12a}$	A	1302	E	2.2	2.0	0.750	0.750
	B	1290		2.4	2.4	0.519	0.526
$\nu_{12b}$	A	1109	F	3.4	3.3	0.156	0.148
	B	1059		1.4	1.8	0.750	0.750
$\nu_{13a}$	A	1011	G	0.33	0.39	11.1	0.257
	B	1005		1.3	1.2	0.316	0.279
$\nu_{13b}$	A	897	H	4.9	4.5	0.199	0.177
	B	653		0.17	0.14	0.254	0.211
$\nu_{14a}$	A	623	I	0.016	0.001	0.14	0.285
	B	225		0.004	0.02	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] ; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

Tabla XXXVIII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de depolarización ( $\rho_p$ ) del Etano  $\text{C}_2\text{H}_6$  con los conjuntos de parámetros de las tablas XIV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Número de ondas	Zona	$S^b$			$\rho_p$		
				I	II	III	I	II	III
7a	A'	2962	A	48.8	48.8	48.3	0.229	0.229	0.226
10b	A"	2226		0.002	0.005		0.750	0.750	0.750
10d	A'	2220		15.6	16.9		0.744	0.744	0.744
7b	A"	2211	B	30.9	34.1	137.7	0.750	0.750	0.231
5	A'	2116		49.7	50.0		0.065	0.065	0.065
1	A'	2096		37.1	36.9		0.026	0.026	0.024
11b	A"	1306		1.7	1.7		0.750	0.750	0.610
2	A'	1300	C	1.1	1.1	2.8	0.447	0.611	0.441
11a	A'	1136		4.0	3.9		0.080	0.080	0.071
6	A'	1072		0.09	0.05		0.696	0.696	0.654
8b	A"	1063	D'	1.4	1.7	8.6	0.750	0.328	0.352
8a	A'	1054		2.0	2.3		0.745	0.745	0.745
12a	A'	1006		0.51	0.70		0.523	0.523	0.582
12b	A"	961		0.75	0.10		0.750	0.750	0.189
3	A'	865	D"	5.0	4.8	4.3	0.193	0.245	0.181
11a	A'	633		0.057	0.042		0.324	0.324	0.227
11b	A"	599	E	0.002	0.058	0.049	0.780	0.334	0.275
4	A"	215	F	0.001	0.001	0.007	0.750	0.750	0.750

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18]; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .



TABLA XXXIX. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\nu$ ) del Etano  $D_6$  ( $D_{3d}$ ), con los conjuntos de parámetros de las tablas XXV (calc.I) y XXVI (calc.II).

Modo	Especie	Núm. de ondas ( $cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>	S <sup>b</sup>			$\nu$		
			I	II	III	I	II	III
$\nu_{10}$	$E_g$	2213	62.1	68.0		0.750		0.750
$\nu_1$	$A_{1g}$	2102	94.3	93.7		0.025		0.025
$\nu_2$	$A_{1g}$	1155	4.4	4.4		0.033		0.039
$\nu_{11}$	$E_g$	1051	5.2	6.1		0.750		0.750
$\nu_{12}$	$E_g$	960	1.4	0.22		0.750		0.750
$\nu_3$	$A_{1g}$	845	5.0	4.8		0.190		0.184

a) Valor calculado con el campo de fuerzas de Duncan [18] / b) En unidades de  $10^{-8} cm^4 g^{-1}$ .

#### VI. PREDICCIÓN DE LOS ESPECTROS RAMAN DE PROPANO Y N-BUTANO.

Vista la buena concordancia existente entre los valores teóricos y los datos experimentales medidos para los coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ), en la serie del etano y derivados, que puede seguirse en las Tablas XII - XXI (S y  $\rho_0$  experimentales) y XXVII - XXXIX (S y  $\rho_0$  calculados), se han efectuado los cálculos necesarios para la predicción de las intensidades Raman de los espectros de las moléculas que les siguen en la serie de hidrocarburos saturados Propano ( $C_3H_8$ ) y n-Butano ( $C_4H_{10}$ ).

Estas moléculas aportan, entre otras, las siguientes novedades respecto del etano:

- a) Poseen un elemento de vibración nuevo que es la flexión C - C - C.
- b) La molécula de n-Butano posee cuatro átomos de carbono correlativos, lo cual le confiere la posibilidad de tener dos conformeros (antiperiplanar, "ap" y sinclinal, "sc"), con distintas propiedades de simetría.

Esta última particularidad del n-Butano no es enteramente nueva en el presente trabajo, ya que, en cierto modo es equivalente a la molécula de Etano 1,2-D<sub>2</sub>, en la que los átomos de deuterio (D) estarían sustituidos por grupos CH<sub>3</sub>. Sin embargo la diferente estructura de estos grupos respecto al deuterio implica un notable aumento de la complejidad a la hora de estu-

diar el espectro molecular.

Por otro lado, los campos de fuerza moleculares son -- peor conocidos conforme aumenta el tamaño de la molécula. Es lógico suponer que las imprecisiones de dichos campo de fuerzas incidirá negativamente en los valores obtenidos de los -- coeficientes de scattering y grados de despolarización, dado que, para la obtención del tensor derivada de polarizabilidad molecular respecto de las coordenadas normales es necesario -- la utilización de la matriz  $L$  de vectores propios asociados a las frecuencias fundamentales de vibración.

Estas son las características principales que configu-- ran el estudio teórico y experimental de las moléculas de -- Propano y n-Butano.

#### VI.1 DATOS EXPERIMENTALES DEL PROPANO Y N-BUTANO.

##### a) PROPANO

La molécula de Propano pertenece al grupo puntual de -- simetría  $C_{2v}$  y presenta 27 modos normales de vibración, distri-- buídos en cuatro especies de simetría, en la forma:

$$\Gamma = 9 A_1 (R, IR) + 5 A_2 (R, IR) + 7 B_1 (R, IR) + 6 B_2 (R, IR)$$

En el registro experimental, las 27 bandas aparecen -- agrupadas en 9 zonas claramente diferenciadas (A-I), según -- se presenta en la tabla XL. El espectro obtenido a una presión de 690 mm Hg, con una potencia de excitación de 1200 mW en la

TABLA XL. Distribución de bandas en el registro experimental del Propano

Zona	Límites ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos incluidos
A	2600 - 3100	$A_1$ ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ), $A_2$ ( $\nu_{10}$ ), $B_1$ ( $\nu_{15}, \nu_{16}$ ), $B_2$ ( $\nu_{22}, \nu_{23}$ )
B	1353 - 1623	$A_1$ ( $\nu_4, \nu_5, \nu_6$ ), $A_2$ ( $\nu_{11}$ ), $B_1$ ( $\nu_{17}, \nu_{18}$ ), $B_2$ ( $\nu_{24}$ )
C	1223 - 1353	$A_2$ ( $\nu_{12}$ ), $B_1$ ( $\nu_{19}$ )
D	1178 - 1223	$B_2$ ( $\nu_{25}$ )
E	1123 - 1178	$A_1$ ( $\nu_7$ )
F	953 - 1123	$B_1$ ( $\nu_{20}$ )
G	773 - 953	$A_1$ ( $\nu_8$ ), $A_2$ ( $\nu_{13}$ ), $B_1$ ( $\nu_{21}$ ), $B_2$ ( $\nu_{26}$ )
H	273 - 463	$A_1$ ( $\nu_9$ )
I	a	$A_2$ ( $\nu_{14}$ ), $B_2$ ( $\nu_{27}$ )

a) No se han detectado experimentalmente. El cálculo las sitúa entre 200-300  $\text{cm}^{-1}$ .

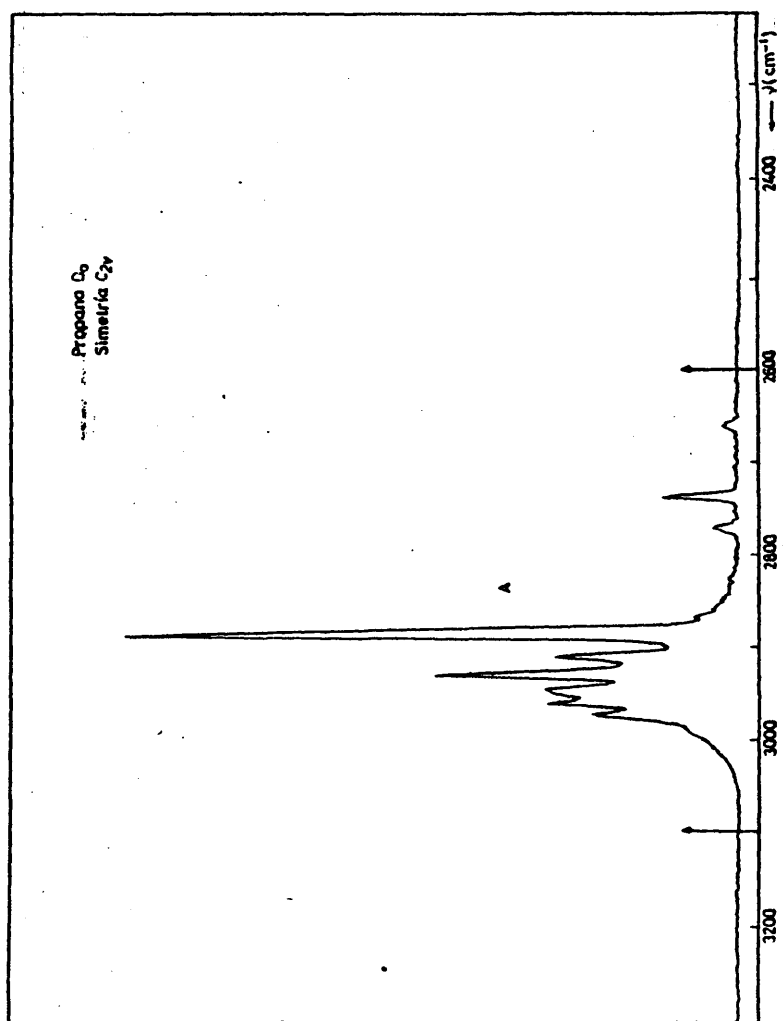


FIGURA 28; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\alpha}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

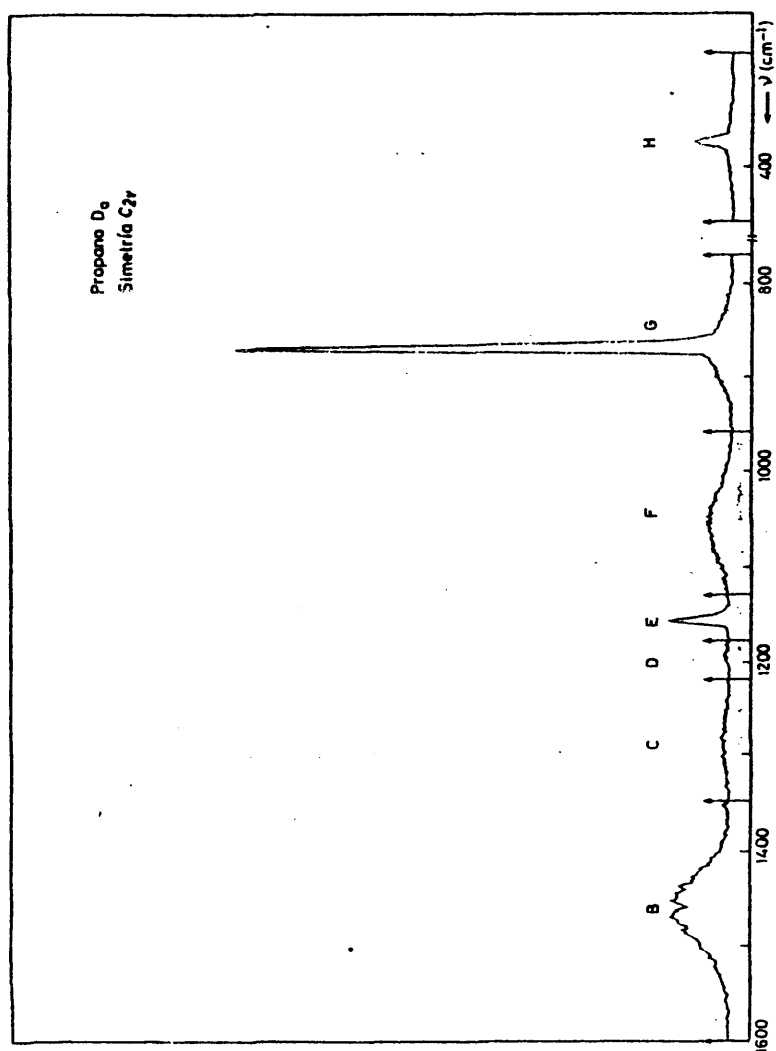


FIGURA 29; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{u}^{12} + 7 \gamma^{12}$ .

TABLA XLI. Coeficientes de scattering absolutos y grados de despolarización experimentales del Propano en fase gaseosa.

Zona	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	coef. scattering (S) a	grado desp. (ρ <sub>o</sub> )
A	2600 - 3100	491.2	0.213
B	1353 - 1623	14.0	} 0.690
C	1223 - 1353	1.3	
D	1178 - 1223	0.24	} 0.096
E	1123 - 1178	1.4	
F	953 - 1123	3.4	0.750
G	773 - 953	8.4	0.162
H	273 - 463	0.36	0.276
I	b	b	b

a) En unidades de 10<sup>-8</sup> cm<sup>4</sup> g<sup>-1</sup>.

b) Esta zona calculada teóricamente no ha podido ser observada experimentalmente en nuestro instrumental.

TABLA XLII. Valores experimentales del propano tomados de bibliografía.

Zona	Número de ondas	Coefficiente de scattering	Referencia
	867	9.03 a	Schrötter b
	872	1.86 d	Stephenson c
	2886	4.4 d 343.0 e	Stephenson c
$\Sigma^{\nu}\text{CH}$		457.7 a	Schrötter b

- a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ ; b) Ref[61]; c) Ref.[63];  
d) Intensidades de pico relativas a la rama Q del  $\text{N}_2$ .  
e) Intensidades integradas relativas a la rama Q del  $\text{N}_2$ .



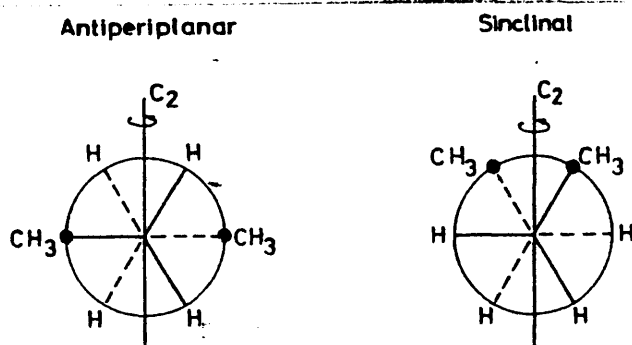
línea de 514.5 nm, puede verse en las figuras 28 y 29.

Las Zonas A, B y G son especialmente complicadas de medir, dada la gran cantidad de bandas que aparecen superpuestas, siendo la más problemática la zona A debido a la resonancia de Fermi existente entre los modos fundamentales y los sobretonos y bandas de combinación de las flexiones  $H - C - H$  y  $H - C - C$  que aparecen en dicha zona. Esta circunstancia nos ha llevado a la presentación de los datos experimentales de acuerdo con las nueve zonas enunciadas anteriormente, tal como se muestra en la tabla XLI.

El proceso seguido para la obtención de los datos experimentales ha sido el mismo que para los etanos, descrito con detalle en el capítulo III. Los únicos datos de coeficientes de scattering encontrados en la bibliografía están expuestos en la tabla XLII.

b) n - BUTANO.

Esta molécula posee cuatro átomos de carbono en configuración lineal, pudiendo mostrar dos conformeros distintos, cuya representación de Newman sería:



estando el compuesto natural constituido aproximadamente por 2 "sc" + 1 "ap".

Esta circunstancia, al igual que sucedía en algunos derivados del etano, se traduce en la existencia real e independiente de dos moléculas perteneciendo a grupos puntuales de simetría distintos y con unas fuerzas intramoleculares también distintas, apareciendo en el registro experimental los espectros correspondientes a cada uno de ellos y superpuestos (fig. 30 y 31).

La diferencia de frecuencia en vibraciones semejantes para cada isómero no es excesivamente grande, lo que dificulta en casi todas las ocasiones su asignación, sin embargo la utilización de técnicas de variación de temperatura [62, 66] y la obtención de registros en alta resolución puede ayudar mucho en la asignación de cada espectro, sobre todo en las bandas intensas y polarizadas.

El n-Butano "ap" pertenece al grupo de simetría  $C_{2h}$  y su distribución de modos normales de vibración es la siguiente:

$$\Gamma = 11 A_g (R) + 8 A_u (IR) + 7 B_g (R) + 10 B_u (IR),$$

mientras que el Butano "sc" pertenece al grupo puntual de simetría  $C_2$  con una distribución de modos normales:

$$\Gamma = 19 A (IR,R) + 17 B (IR,R)$$

Las condiciones experimentales para la obtención de los registros espectrales han sido similares a las de las moléculas

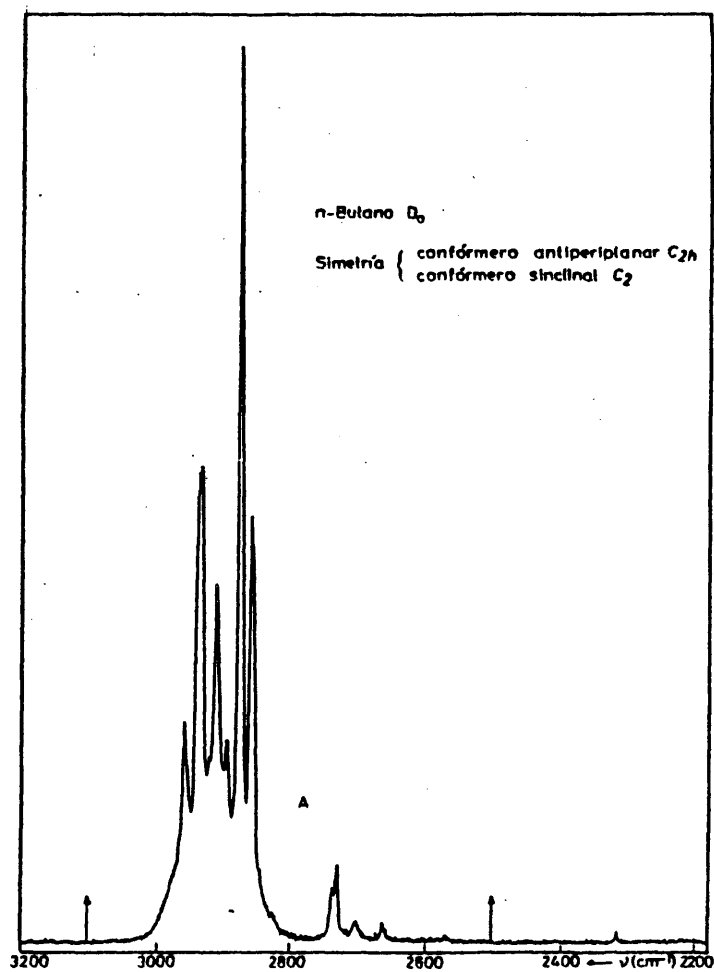


Figura 30; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \bar{\alpha}'^2 + 7 \gamma'^2$ .

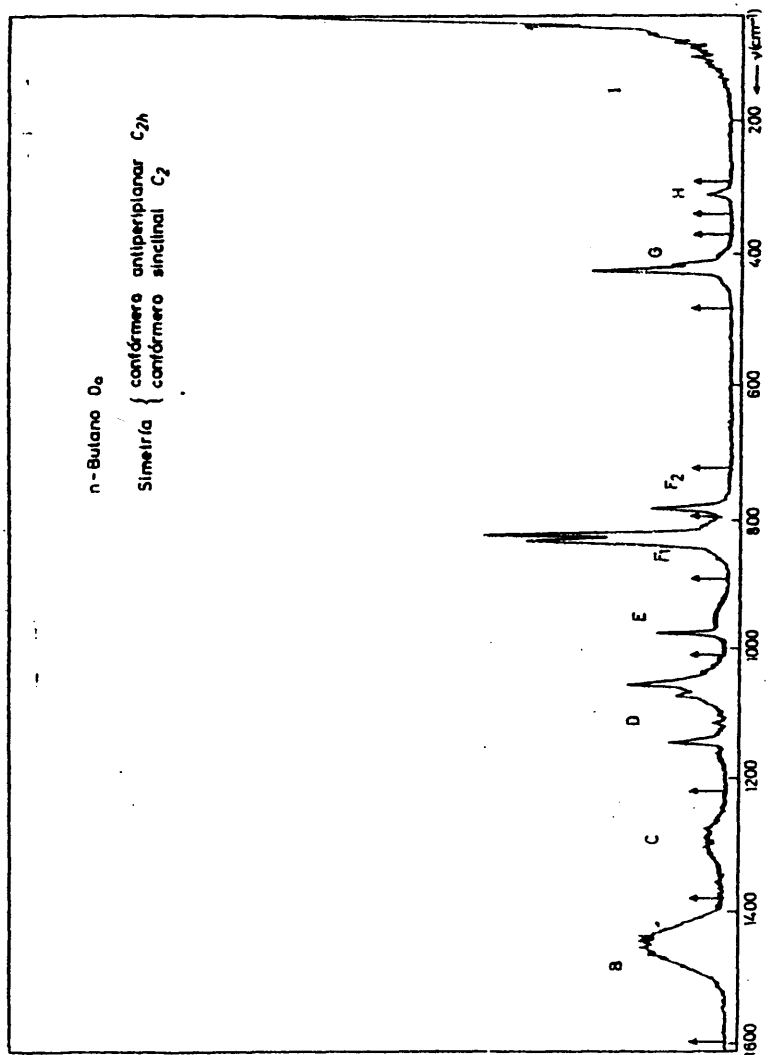


FIGURA 31; Espectro Raman del gas, obtenido con las condiciones experimentales descritas en el texto. Intensidad de las bandas proporcional a  $45 \alpha'^2 + 7 \gamma'^2$ .

las anteriores.

En el espectro obtenido se pueden diferenciar 9 zonas espectrales (A-I), pudiendo la zona F ser descompuesta en dos subzonas  $F_1$  y  $F_2$ . Los límites de número de ondas para cada zona están expuestos en la tabla XLIII, en la que se indican también los modos normales de vibración que deben aparecer en cada una de ellas.

Los valores obtenidos de coeficientes de scattering y grados de despolarización para estas zonas están expuestos en la tabla XLIV, siendo el procedimiento seguido para obtenerlos el mismo que en los casos anteriores. Los coeficientes de scattering se presentan en unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$  y como para las anteriores moléculas el error estimado es del orden del 10% en cada zona pudiendo aumentar este considerablemente en las zonas que se ha efectuado una posterior descomposición como es el caso de la zona F.

En la zona A aparece una múltiple resonancia de Fermi, lo que contribuye a que aparezcan mas bandas que las fundamentales que debieran aparecer en dicha zona, estando estas bandas asignadas como sobretonos y bandas de flexión de los grupos  $\text{H} - \text{C} - \text{H}$  y  $\text{H} - \text{C} - \text{C}$ .

Debido a que el interés primordial de esta molécula es la determinación de coeficientes de scattering y grados de despolarización, no se ha efectuado un análisis sistemático de asignación de bandas.

TABLA XLIII. Delimitación de zonas experimentales de integración para la molécula de n-Butano "ap"+"sc".

Zona	Límites en $\text{cm}^{-1}$	Modos normales incluidos
A	3100 - 2500	"ap" [ $A_g(\nu_1, \nu_2, \nu_3), B_g(\nu_{20}, \nu_{21})$ ] "sc" [ $A(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5), B(\nu_{20}, \nu_{21}, \nu_{22}, \nu_{23}, \nu_{24})$ ]
B	1600 - 1380	"ap" [ $A_g(\nu_4, \nu_5, \nu_6), B_g(\nu_{22})$ ] "sc" [ $A(\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9), B(\nu_{25}, \nu_{26}, \nu_{27})$ ]
C	1380 - 1220	"ap" [ $A_g(\nu_7), B_g(\nu_{23})$ ] "sc" [ $A(\nu_{10}, \nu_{11}), B(\nu_{28}, \nu_{29}, \nu_{30})$ ]
D	1220 - 1010	"ap" [ $A_g(\nu_8, \nu_9), B_g(\nu_{24})$ ] "sc" [ $A(\nu_{12}, \nu_{13}), B(\nu_{31}, \nu_{32})$ ]
E	1010 - 890	"sc" [ $A(\nu_{14}), B(\nu_{33})$ ]
F <sub>1</sub>	890 - 800	"ap" [ $A_g(\nu_{10}), B_g(\nu_{25})$ ] "sc" [ $A(\nu_{15}), B(\nu_{34})$ ]
F <sub>2</sub>	800 - 730	"sc" [ $A(\nu_{16})$ ]
G	480 - 370	"ap" [ $A_g(\nu_{11})$ ] "sc" [ $A(\nu_{17})$ ]
H	340 - 290	"sc" [ $A(\nu_{18})$ ]
I	290 - 50	"ap" [ $B_g(\nu_{26})$ ] "sc" [ $A(\nu_{19}), B(\nu_{35}, \nu_{36})$ ]

TABLA XLIV. Coeficientes de scattering y grados de despolarización experimentales del n - Butano "ap"+"sc".

Zona	Intervalo de <sup>a</sup> integración	Coeficiente de <sup>b</sup> scattering	Grado de despolarización
A	2500 - 3100	630.6	0.246
B	1380 - 1600	22.5	~0.750 <sup>d</sup>
C	1220 - 1380	4.7	0.742
D	1010 - 1220	11.3	0.392
E	890 - 1010	3.0	0.401
F	730 - 890	10.0	0.163
F <sub>1</sub>	800 - 890	9.0	0.175
F <sub>2</sub>	730 - 800	1.0	0.098
G	370 - 480	1.6	0.166
H	290 - 340	0.17	c
I	50 - 290	c	c

a) En  $\text{cm}^{-1}$ .; b) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1}$ ;

c) Valor no determinado experimentalmente. d) Valor estimado para la zona, al estar afectado de un gran error (aprox. un 15%), debido probablemente a la desfavorable relación anchura-alura mostrada.

Los únicos datos bibliográficos encontrados de intensidades Raman para esta molécula en estado gas son: banda de  $833\text{ cm}^{-1}$ , altura de pico relativa a la rama Q del  $N_2 = 0.76$  [63]; banda de  $2890\text{ cm}^{-1}$ , altura de pico relativa a la rama Q del  $N_2 = 4.0$  [63]; intensidad integrada para esta banda en  $10^{-8}.\text{cm}^4.\text{g}^{-1} = 392$  [63];  $\Sigma \nu_{\text{CH}}$ , intensidad integrada en  $10^{-8}.\text{cm}^4.\text{g}^{-1} = 512.0$  [61].

## VI.2. CALCULOS EFECTUADOS DE LAS CARACTERISTICAS ESPECTRALES RAMAN DEL PROPANO Y N-BUTANO.

### a) Propano (Figura 39, Apendice)

Para la molécula de Propano hemos ensayado con cuatro campos de fuerza distintos, elaborados por Snyder [43, 44], -- Gayles [42], Shimanouchi [45] y Pearce [46].

Estos cuatro campos de fuerza tienen considerables analogías en cuanto a su obtención, siendo comparables 2 a 2.

Los campos de fuerza de Shimanouchi [45] y Snyder [43, 44] han sido obtenidos con la aproximación de suponer que las constantes de fuerza son sensiblemente iguales para movimientos equivalentes dentro de la serie de hidrocarburos saturados etano-decano y polietileno, mientras que los de Gayles [42] y Pearce [46] no están sometidos a estas restricciones por lo que cabe esperar que sean mejores, ya que son más específicos para esta molécula.

La diferencia existente entre el campo de fuerzas de -



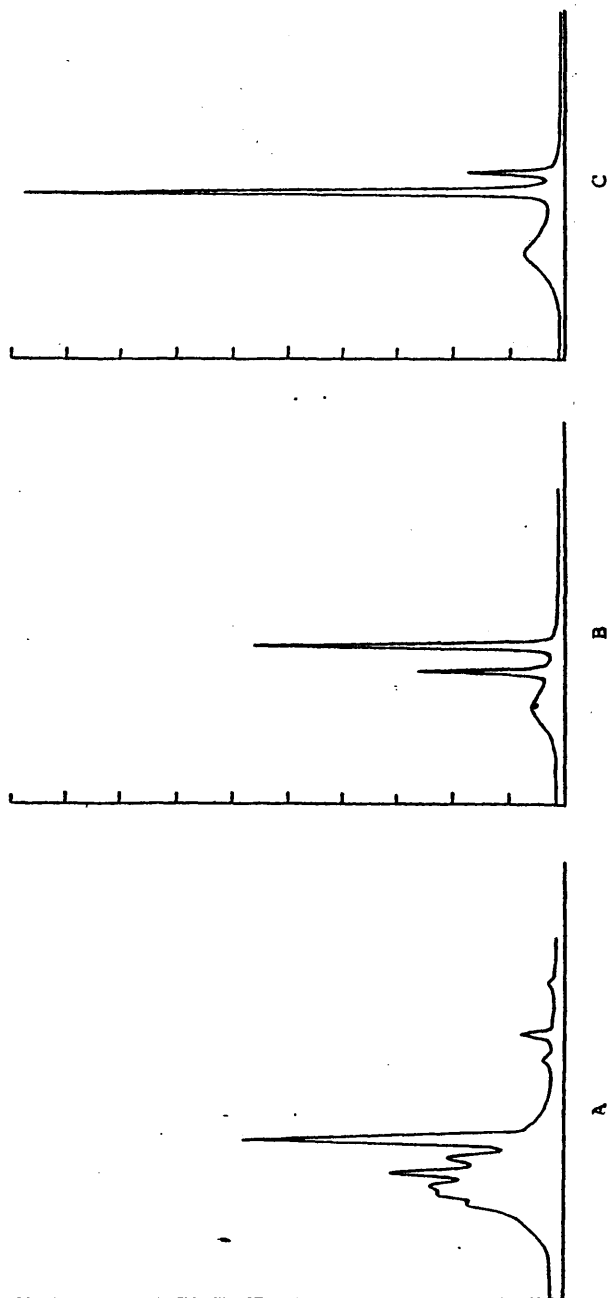


Figura 32 ; Comparación del espectro experimental (A) del propano, en la zona de tensiones C-H, con los espectros simulados a partir del cálculo, con el campo de fuerzas de Pearce 46 (B) y con el campo de fuerzas de Snyder 43 (C).

Gayles [47] y el de Pearce [46] consiste, esencialmente, en - que el primero es una aproximación armónica, mientras que el segundo está ajustado a frecuencias experimentales. Ambos han tomado como base las frecuencias de vibración experimentales obtenidas por Gayles [55] , habiendo corregido este autor, las frecuencias observadas a frecuencias armónicas, empleando una aproximación de la expresión de energías de un oscilador harm ónico [59] .

La influencia del campo de fuerzas en los cálculos objeto de este trabajo quedan expuestas en la Figura 32, en la que se muestra la zona de tensiones CH, comparando el registro experimental (a) con las simulaciones espectrales (b) obtenidas con los campos de fuerzas de Snyder [43] , [44] y Pearce [46] . Las constantes de fuerzas de estos dos campos están re producidas en las tablas LXXIV y LXXV del Apéndice.

Como se puede observar el campo de Snyder predice dos bandas polarizadas, a  $2882\text{ cm}^{-1}$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$ , asociados a las vibraciones  $\nu_2$  y  $\nu_3$ , con una relación aproximada de coeficientes de scattering  $S\nu_2 / S\nu_3 = 6.5$ , mientras que el campo de - Pearce [46] , predice esos mismos modos a  $2921\text{ cm}^{-1}$  y  $2883\text{ cm}^{-1}$ , con una relación de intensidades de  $S\nu_2 / S\nu_3 = 0.5$ , va lor que se ajusta más fielmente al experimental.

Como en el caso de las constantes de fuerza, la geometría más fiable es la empleada por Pearce en su trabajo, el cual toma la calculada por Lide [47], estando expuesta en

la tabla LXXI del Apéndice, mientras que las más sencillas son las utilizadas por Snyder y Gayles que toman la geometría tetraédrica (tabla LXX del Apéndice). En cada caso la geometría utilizada para el cálculo de coeficientes de scattering y grados de despolarización ha sido la misma que la que utiliza el autor del campo de fuerzas.

Las anteriores circunstancias han aconsejado tomar preferentemente el campo de fuerzas de Pearce [47] para el cálculo de coeficientes de scattering y grados de despolarización.

Para el cálculo de dichos coeficientes de scattering y grados de despolarización se han utilizado las colecciones de parámetros electroópticos de enlace de orden cero y orden uno, obtenidos para las moléculas de Etanos (Ver Tablas XXV y XXVI), habiendo transferido directamente tanto unos como otros, siendo en el caso de los de primer orden una transferencia incompleta debido a que estos parámetros están definidos como derivados de polarizabilidad de enlace respecto a las coordenadas internas y estas no son exactamente iguales e incluso algunas no existen en el etano.

Los cálculos de coeficientes de scattering y grados de despolarización para la colección de parámetros electroópticos transferidos del etano tanto en el cálculo I (Tabla XXV) y cálculo II (Tabla XXVI), se muestran en las Tablas XLV y XLVI. La matriz  $U$  y la definición de coordenadas internas se encuentran en las tablas LXXIII y LXXII del Apéndice.

TABLA XLV. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ), para la molécula de Propano (b). Resultados obtenidos por transferencia de parámetros electroópticos de enlace del etano, cálculo I. (Tabla XXV).

Modo	Núm. ondas calculado	Zona	S <sup>a</sup>		$\rho_0$	
			Modo	Zona	Modo	Zona
$\nu_1$ (A <sub>1</sub> )	2974		39.9		0.731	
$\nu_{15}$ (B <sub>1</sub> )	2971		18.6		0.750	
$\nu_{22}$ (B <sub>2</sub> )	2971		67.5		0.750	
$\nu_{10}$ (A <sub>2</sub> )	2970		0.01		0.750	
$\nu_{23}$ (B <sub>1</sub> )	2934	A	16.0	390.0	0.750	0.202
$\nu_2$ (A <sub>1</sub> )	2921		81.1		0.045	
$\nu_{16}$ (B <sub>1</sub> )	2884		6.3		0.750	
$\nu_3$ (A <sub>1</sub> )	2883		160.6		0.005	
$\nu_{24}$ (B <sub>2</sub> )	1481		4.4		0.750	
$\nu_{11}$ (A <sub>2</sub> )	1479		1.6		0.750	
$\nu_4$ (A <sub>1</sub> )	1474		5.3		0.630	
$\nu_{17}$ (B <sub>1</sub> )	1464	B	1.6	14.0	0.750	0.573
$\nu_5$ (A <sub>1</sub> )	1463		1.8		0.123	
$\nu_6$ (A <sub>1</sub> )	1395		0.6		0.067	
$\nu_{18}$ (B <sub>1</sub> )	1380		0.3		0.750	
$\nu_{19}$ (B <sub>1</sub> )	1343		<0.01		0.750	
$\nu_{12}$ (A <sub>2</sub> )	1305	C	1.3	1.3	0.750	0.750
$\nu_{25}$ (B <sub>2</sub> )	1191	D	0.27	0.27	0.750	0.750

TABLA XLV (continuación)

Modo	Núm. ondas calculado	Zona	S <sup>a</sup>		p <sub>g</sub>	
			Modo	Zona	Modo	Zona
v <sub>7</sub> (A <sub>1</sub> )	1174	E	4.2	4.2	0.208	0.208
v <sub>20</sub> (B <sub>1</sub> )	1059	F	4.4	4.4	0.750	0.750
v <sub>21</sub> (B <sub>1</sub> )	934		0.01		0.750	
v <sub>13</sub> (A <sub>2</sub> )	913	G	0.04	8.7	0.750	0.060
v <sub>8</sub> (A <sub>1</sub> )	855		7.9		0.023	
v <sub>26</sub> (B <sub>2</sub> )	746		0.7		0.750	
v <sub>9</sub> (A <sub>1</sub> )	374	H	1.3	1.3	0.620	0.620
v <sub>27</sub> (B <sub>2</sub> )	224	I	0.11	0.12	0.750	0.750
v <sub>14</sub> (A <sub>2</sub> )	201		0.01		0.750	

a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

b) Campo de fuerzas de Pearce Ref. [46].

TABLA XLVI. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) para la molécula de Propano (b). Resultados obtenidos por transferencia de parámetros - electroópticos de enlace del etano, cálculo II (Tabla XXVI).

Modo	Núm.ondas calculado	Zona	S <sup>a</sup>		$\rho_0$	
			Modo	Zona	Modo	Zona
$\nu_1$ (A <sub>1</sub> )	2974		41.8		0.732	
$\nu_{15}$ (B <sub>1</sub> )	2971		19.3		0.750	
$\nu_{22}$ (B <sub>2</sub> )	2971		69.3		0.750	
$\nu_{10}$ (A <sub>2</sub> )	2970	A	0.6	407.1	0.750	0.209
$\nu_{23}$ (B <sub>1</sub> )	2934		16.8		0.750	
$\nu_2$ (A <sub>1</sub> )	2921		81.3		0.053	
$\nu_{16}$ (B <sub>1</sub> )	2884		5.8		0.750	
$\nu_3$ (A <sub>1</sub> )	2883		172.2		0.005	
$\nu_{24}$ (B <sub>2</sub> )	1481		1.5		0.750	
$\nu_{11}$ (A <sub>2</sub> )	1479		3.8		0.750	
$\nu_4$ (A <sub>1</sub> )	1474		6.5		0.700	
$\nu_{17}$ (B <sub>1</sub> )	1464	B	0.5	13.8	0.750	0.624
$\nu_5$ (A <sub>1</sub> )	1463		0.8		0.030	
$\nu_6$ (A <sub>1</sub> )	1395		0.5		0.028	
$\nu_{18}$ (B <sub>1</sub> )	1380		0.6		0.750	
$\nu_{19}$ (B <sub>1</sub> )	1343	C	0.11	0.36	0.750	0.750
$\nu_{12}$ (A <sub>2</sub> )	1305		0.25		0.750	
$\nu_{25}$ (B <sub>2</sub> )	1191	D	<0.01	<0.01	0.750	0.750

TABLA XLVI (continuación).

Modo	Núm. ondas calculado	Zona	S <sup>a</sup>		ρ <sub>0</sub>	
			Modo	Zona	Modo	Zona
v <sub>7</sub> (A <sub>1</sub> )	1174	E	3.3	3.3	0.137	0.137
v <sub>20</sub> (B <sub>1</sub> )	1059	F	5.0	5.0	0.750	0.750
v <sub>21</sub> (B <sub>1</sub> )	934		0.35		0.750	
v <sub>13</sub> (A <sub>2</sub> )	913	G	0.12	11.33	0.750	0.196
v <sub>8</sub> (A <sub>1</sub> )	855		10.8		0.178	
v <sub>26</sub> (B <sub>2</sub> )	746		0.06		0.750	
v <sub>9</sub> (A <sub>1</sub> )	374	H	1.8	1.8	0.661	0.661
v <sub>27</sub> (B <sub>2</sub> )	224	I	0.35	0.40	0.750	0.750
v <sub>14</sub> (A <sub>2</sub> )	201		0.04		0.750	

a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

b) Campo de fuerzas de Pearce Ref. [46] .

b) n - Butano.

Como hemos indicado anteriormente el n-Butano natural se encuentra formado por dos conformeros: el antiperiplanar "ap" y el sinclinal "sc". Como la geometría de estos conformeros es distinta, las interacciones que se producen entre los átomos integrantes de la molécula tienen valores diferentes en cada conformero molecular. Estos distintos valores son los que intentan representar las constantes de fuerzas.

En la bibliografía se encuentran frecuentemente estas constantes de fuerzas en coordenadas internas, lo que implica interacciones a corta distancia, siendo por lo tanto aplicables a cualquier estructura molecular. Sin embargo las diferencias fundamentales en los conformeros rotacionales se deben sobre todo a las interacciones a larga distancia, interacciones que no suelen estar bien definidas en los campos de fuerza, circunstancia que añade un factor más de indeterminación al cálculo.

Para el n-Butano no hemos encontrado un campo de fuerzas específico en la literatura, sólo siendo aplicables los ya citados de Snyder [43, 44] , Shimanouchi [45] y otro de Snyder [56] que incluye constantes de fuerza para moléculas con conformeros rotacionales.

Con el fin de unificar cálculos hemos utilizado con esta molécula, preferentemente, el campo de fuerzas de Snyder



[43, 44] , ya que éste ya había sido ensayado con el Propano, no obstante su utilización se ha hecho con muchas reservas ya que en el caso del Propano hemos comprobado que no da buenos resultados.

Para esta molécula la transferibilidad de parámetros - electroópticos de enlace de primer orden es más complicada que para el Propano, por la propia complejidad estructural de la - molécula, haciendo en cualquier caso que dicha transferencia - fuese muy incompleta, circunstancia que nos ha aconsejado transferir únicamente los parámetros de orden cero de los cálculos I y II.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas - - XLVII y XLVIII según modos normales de vibración y en la tabla XLIX expuestos por zonas y con una composición de 2 "sc"+ 1"ap".

Como se puede observar las desviaciones respecto de los datos experimentales son mucho más acusadas que en el Propano, pudiendo observar dos tipos de diferencias fundamentalmente:

a) Las que aparecen como consecuencia de la aplicación del cálculo I o el cálculo II en las que el orden de magnitud del valor calculado se conserva.

b) Las grandes desviaciones (Tabla XLIX) respecto de los valores experimentales (Tabla XLIV), imputables en gran medida a la falta de realismo físico del capo de fuerzas y a la no utilización en el cálculo de parámetros electroópticos de enlace de primer orden, por ejemplo en las zonas B y C.

TABLA XLVII. Valores calculados de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) del n-Butano, para el conformero anti-periplanar, obtenidos por transferencia directa de los parámetros de orden cero del etano, cálculos I y II (Tablas XXV y -XXVI).

Núm. ondas	Modo	S (a,b)		$\rho_0$ (b)	
		I	II	I	II
2965	$\nu_{20}$	70.3	68.6	0.750	0.750
2965	$\nu_1$	60.3	59.0	0.748	0.748
2926	$\nu_{21}$	39.1	36.8	0.750	0.750
2882	$\nu_2$	231.8	213.7	0.034	0.040
2860	$\nu_3$	104.4	103.1	0.104	0.098
1467	$\nu_4$	23.1	15.3	0.734	0.727
1461	$\nu_{22}$	27.6	14.1	0.750	0.750
1448	$\nu_5$	7.0	1.8	0.517	0.111
1382	$\nu_6$	6.7	3.4	0.625	0.526
1361	$\nu_7$	5.0	14.4	0.252	0.541
1298	$\nu_{23}$	2.1	1.4	0.750	0.750
1180	$\nu_{24}$	6.0	0.07	0.750	0.750
1152	$\nu_8$	6.7	6.9	0.130	0.145
1055	$\nu_9$	9.8	3.0	0.624	0.403
835	$\nu_{10}$	10.2	5.8	0.304	0.101
803	$\nu_{25}$	1.7	3.5	0.750	0.750
431	$\nu_{11}$	0.62	0.81	0.371	0.448
225	$\nu_{26}$	0.06	0.05	0.750	0.750

a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$

b) Cálculo I con  $(\gamma-\alpha)_{\text{CC}} = 1.323 \text{ \AA}^3$  y cálculo II con  $(\gamma-\alpha)_{\text{CC}} = 1.370 \text{ \AA}^3$

TABLA XLVIII. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) del n - Butano, para el conformero sinclinal, obtenidos por transferencia directa - de los parámetros de orden cero del etano, cálculos I y II (tablas XXV y XXVI).

Núm. ondas	Modo	$S^{(a,b)}$		$\rho_0 (b)$	
		I	II	I	II
2964	$\nu_1$ (A)	61.5	60.1	0.750	0.750
2964	$\nu_{20}$ (B)	17.2	16.9	0.750	0.750
2964	$\nu_2$ (A)	45.7	44.8	0.750	0.750
2964	$\nu_{21}$ (B)	6.3	6.3	0.750	0.750
2924	$\nu_3$ (A)	29.7	27.9	0.749	0.749
2919	$\nu_{22}$ (B)	10.5	9.8	0.750	0.750
2982	$\nu_4$ (A)	221.9	202.5	0.010	0.013
2982	$\nu_{23}$ (B)	12.4	13.5	0.750	0.750
2958	$\nu_5$ (A)	91.6	91.1	0.061	0.057
2855	$\nu_{24}$ (B)	10.4	9.6	0.750	0.750
1470	$\nu_6$ (A)	13.2	17.8	0.648	0.674
1466	$\nu_{25}$ (B)	16.4	17.3	0.750	0.750
1461	$\nu_7$ (A)	22.7	19.8	0.750	0.750
1461	$\nu_{26}$ (B)	15.4	28.2	0.750	0.750
1452	$\nu_8$ (A)	10.3	7.0	0.607	0.560
1447	$\nu_{27}$ (B)	9.0	1.8	0.750	0.750
1376	$\nu_9$ (A)	9.1	17.4	0.364	0.531
1367	$\nu_{28}$ (B)	5.9	13.1	0.750	0.750
1362	$\nu_{29}$ (B)	1.0	0.3	0.750	0.750

TABLA XLVIII (continuación).

Núm. ondas	Modo	$s^{(b)}$		$\rho_a^{(b)}$	
		I	II	I	II
1331	$\nu_{10}$ (A)	1.1	1.4	0.577	0.613
1275	$\nu_{11}$ (A)	2.3	1.7	0.595	0.554
1251	$\nu_{12}$ (A)	2.2	1.2	0.750	0.750
1177	$\nu_{13}$ (A)	5.0	2.2	0.467	0.221
1135	$\nu_{30}$ (B)	1.6	2.9	0.750	0.750
1075	$\nu_{14}$ (A)	3.8	3.1	0.667	0.652
990	$\nu_{15}$ (A)	6.7	3.7	0.422	0.242
964	$\nu_{31}$ (B)	2.4	3.8	0.750	0.750
950	$\nu_{32}$ (B)	5.6	0.8	0.750	0.750
834	$\nu_{16}$ (A)	8.0	5.8	0.249	0.133
804	$\nu_{17}$ (A)	2.9	4.7	0.222	0.388
748	$\nu_{33}$ (B)	0.9	2.7	0.750	0.750
463	$\nu_{34}$ (B)	0.6	1.0	0.750	0.750
300	$\nu_{18}$ (A)	0.24	0.44	0.750	0.750
195	$\nu_{19}$ (A)	0.09	0.11	0.742	0.743
194	$\nu_{35}$ (B)	0.03	0.03	0.750	0.750
99	$\nu_{36}$ (B)	0.41	0.34	0.750	0.750

a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ . b) Cálculo I con  $(\gamma-\alpha)_{CC}=1.323 \text{ Å}^3$   
y cálculo II con  $(\gamma-\alpha)_{CC} = -1.370 \text{ Å}^3$

TABLA XLIX. Valores calculados de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ), por zonas, para la molécula de n-Butano<sup>(b)</sup>, obtenidos por transferencia directa de los parámetros de orden cero del Etano (cálculos I y II, Tablas XXV y XXVI).

Zona	Intervalo (cm <sup>-1</sup> )	S(a,c)		$\rho_0$	
		I	II	I	II
A	3100 - 2500	506.8	482.1	0.217	0.214
B	1600 - 1380	85.5	84.4	0.654	0.682
C	1380 - 1220	10.7	17.1	0.614	0.665
D	1220 - 1010	14.4	8.8	0.515	0.398
E	1010 - 890	9.8	5.5	0.583	0.482
F	890 - 730	11.8	11.9	0.296	0.303
F <sub>1</sub>	890 - 800	8.7	5.8	0.270	0.122
F <sub>2</sub>	800 - 730	3.1	6.1	0.377	0.541
G	480 - 370	0.6	0.9	0.599	0.651
H	340 - 290	0.2	0.3	0.750	0.750
I	290 - 50	0.37	0.34	0.750	0.750

a) En unidades de  $10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ .

b) Composición estimada: 2/3 de sinclinal ("sc") y 1/3 de anti periplanar ("ap").

c) Cálculo I con  $(\gamma-\alpha)_{CC}^{0.3} = 1.32 \text{ \AA}$ , cálculo II con  $(\gamma-\alpha) = -1.37 \text{ \AA}^{0.3}$

## VII. INTERPRETACION DE RESULTADOS.

En vista de los resultados expuestos en los apartados anteriores , obtenidos en el marco de la teoría de polarizabilidades de enlace, pensamos que tanto dicha teoría como la -- formulación empleada constituyen un método lo suficientemente potente para sistematizar el cálculo de intensidades Raman en moléculas poliatómicas.

Sin embargo, en la actualidad existen una serie de problemas no resueltos que provocan dificultades a la hora de utilizar esta formulación como método de predecir espectros Raman de cualquier molécula.

La limitación mas importante y, por otra parte, más dificil de resolver en estos momentos es la obtención de un campo de fuerzas adecuado para la molécula ya que, como se ha mostrado en la parte teórica, todos los resultados teóricos obtenidos en el presente trabajo dependen en forma muy directa del campo de fuerza, a traves de una relación no lineal, de tal modo que pequeños errores en el campo de fuerzas pueden conducir a grandes errores en las intensidades de algunas bandas.

En la actualidad la obtención de campos de fuerza se puede efectuar por dos sistemas: a) Obtención a partir de métodos mecanocuánticos y b) Obtención a partir de datos experimentales.

El primer método, aunque es la solución ideal, se en-

cuentra aún lejos de ser operativo para moléculas de cierto tamaño. En cuanto al método segundo, la obtención debería hacerse en función de todas las propiedades que dependen del campo de fuerzas [57].

El procedimiento más utilizado actualmente, está basado en la formulación del método FG de Wilson [1,2]. Este método plantea la posibilidad del cálculo de las frecuencias fundamentales de vibración a partir del conocimiento de las constantes de fuerza intramoleculares para cada estructura.

La inversión del cálculo nos posibilitaría la obtención de las constantes de fuerza, sin embargo para una molécula de  $n$  frecuencias de vibración ( $n$  datos experimentales), existen  $n^2$  constantes de fuerza, siendo por lo tanto mayor el número de incógnitas que de datos lo que imposibilita dicho cálculo.

Estas circunstancias han obligado a efectuar una serie de aproximaciones y condicionamientos de tal forma que se restrinjan el número de incógnitas y/o de aumenten el número de datos experimentales, tales como definición de valores de constantes nulos, definición de constantes iguales inter e intramolecularmente, etc. Como consecuencia de ello es posible la existencia de campos de fuerza redundantes en el cálculo de las frecuencias fundamentales de vibración pero que dan resultados distintos en el cálculo de intensidades Raman.

Por otra parte las restricciones impuestas para la obtención de las constantes de fuerza son cada vez más drásticas cuanto mayor es el tamaño de la molécula lo que conlleva una

pérdida de representatividad del campo de fuerzas para las moléculas más grandes.

De entre los campos de fuerza de la molécula de Etano (ver capítulo III) el que mejor resultados ha dado para la obtención de frecuencias fundamentales de vibración ha sido el ya citado de Duncan [18], el cual ha demostrado una efectividad en el cálculo de coeficientes de scattering y grados de despolarización apreciable para determinadas zonas del espectro, pero presentando limitaciones en otras, sobre todo en la zona de las flexiones.

La obtención de este campo de fuerzas ha sido realizado por ajuste a frecuencias experimentales, no armónicas y sin incluir términos anarmónicos lo cual se traduce en dos consecuencias fundamentales: a) intento de incluir en un solo término, términos de constantes de fuerzas de orden superior. b) ausencia de términos cúbicos de constantes de fuerza que podrían dar cuenta de interacciones tipo resonancia de Fermi, muy intensas en la zona de tensiones C - H, en todas las moléculas con que hemos trabajado.

A pesar de todo, los resultados obtenidos son lo suficientemente consistentes como para permitirnos efectuar importantes deducciones a partir de ellos.

En este sentido se puede interpretar la Tabla XXIV, en la que se comparan los valores de los parámetros electroópticos de enla



ce de orden cero deducidos para el etano, con los de otras moléculas ya calculadas anteriormente (metano, clorometanos, -etileno, acetileno, etc.), como un fuerte apoyo a la hipótesis de transferibilidad, manejado a lo largo de todo el trabajo.

Las diferencias existentes en los valores dinámicos -son poco acusadas (solo son apreciables cuando la naturaleza -del enlace es distinta como el etileno C-C o el acetileno C≡C), siendo algo más acusadas las diferencias existentes en el valor de la anisotropía estática, valor que es altamente influenci-ble por los tipos de los enlaces adyacentes al considerado.

Sin embargo los valores comparados hasta aquí son con moléculas más pequeñas que el propio etano. Habría que pregun-tarse si esta hipótesis sería aplicable para moléculas de ma-yor tamaño.

De las tablas XLV y XLVI, en la que se muestran los -valores calculados de coeficientes de scattering y grados de despolarización del propano, se podría deducir que si es válida esta hipótesis de transferencia, pues estos valores han sido calculados por pura y simple transferencia, tal como indi-cábamos en el apartado IV.2.a

La correspondencia entre el cálculo y los valores ex-perimentales podemos considerarla muy aceptable, solo existien-do marcadas diferencias en determinadas zonas, diferencias que podrían ser explicadas en función de las imprecisiones con que

son conocidas determinadas funciones, como la función potencial del propano, la función con que se efectúa las interacciones que constituyen las resonancias de Fermi en la zona de la tensión C - H, etc. Como esto es aplicable tanto para el propano como para el etano, como hemos discutido anteriormente, es de suponer que las sucesivas aplicaciones del cálculo hagan que los errores en estas zonas aumenten de forma cuadrática. Este es el caso de la molécula de n-Butano, la cual ha sido calculada con todos los condicionamientos citados anteriormente, a los que hay que añadir la imposibilidad de efectuar una transferencia efectiva de los parámetros electroópticos de primer orden, lo que influye bastante en el cálculo.

Algunas asignaciones han podido ser corroboradas, estudiando las intensidades relativas calculadas y las mostradas experimentalmente. Esta posibilidad toma especial significación en la determinación de bandas para aquellas moléculas que presentan más de un conformero rotacional como es el caso de el Etano 1,2-D<sub>2</sub>, Etano 1,1,2-D<sub>3</sub>, Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub> y n-Butano, cuya estructura de dos conformeros ya ha sido discutida en capítulos anteriores.

Determinados modos normales de vibración, con una definición semejante para ambos conformeros, aparecen en el espectro como bandas claramente diferenciadas tanto en frecuencia como en intensidad y grado de despolarización.

Tradicionalmente se consideraba la existencia de dos

posibilidades, a saber:

a) La barrera de rotación en torno al enlace C - C es lo suficientemente baja como para que a temperatura ambiente exista doble población de moléculas en la posición sinclinal respecto de la antiperiplanar, por lo que, si la relación de intensidades no es 2:1 a favor del conformero sinclinal y los grados de despolarización son iguales, implicaría que los valores de  $(\partial\alpha/\partial Q_j)$  para cada conformero son distintos.

b) Los valores de  $(\partial\alpha/\partial Q_j)$  para cada conformero son iguales, por tanto, la diferencia entre intensidades de las bandas de vibración asociadas a cada conformero nos conduciría a la medida de las proporciones existentes de cada uno de ellos y a la determinación de una forma bastante exacta de la barrera de rotación interna.

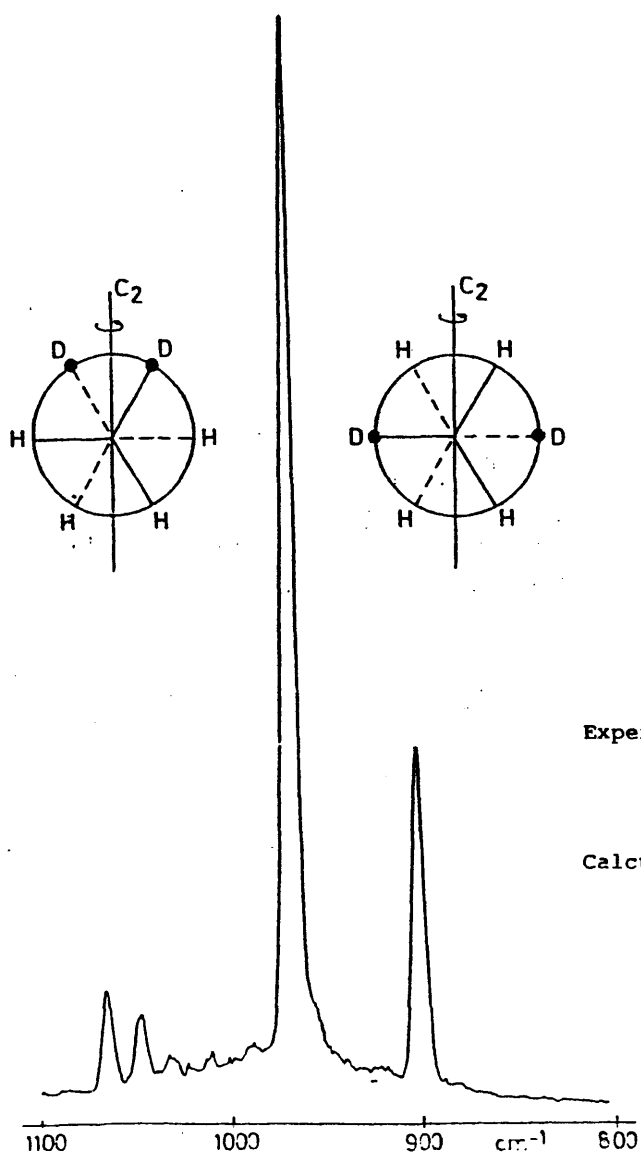
Los presentes resultados apuntan a la confirmación de la hipótesis "a", pues los valores obtenidos de coeficiente de scattering y grados de despolarización son distintos para cada conformero, para una vibración definida por una coordenada normal semejante.

Hemos tomado a modo de ejemplo tres casos que son:

- \*) Etano 1,2-D<sub>2</sub>, banda  $\nu_3$  (figura 33).
- \*\*) Etano 1,1,2-D<sub>3</sub>, banda  $\nu_3$  (figura 34).
- \*\*\*) Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>, banda  $\nu_{10a}$  (figura 35).

De forma aproximada podemos asimilar la altura de pico

Figura 33 . Relación de intensidades de pico (proporcionales a  $\bar{\alpha}^2$ ), entre el conformero antiperiplanar (ap) y el sinclinal (sc), del etano 1,2-D<sub>2</sub>, suponiendo una composición en la mezcla de 1(ap):2(sc).



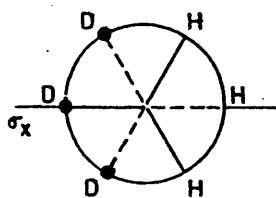
Experimental  $\frac{2 \times I_{sc}}{I_{ap}} = 3.1$

Calculado  $\frac{2 \times \bar{\alpha}_{sc}^2}{\bar{\alpha}_{ap}^2} = 3.3$

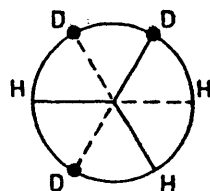
Figura 34 . Relación de intensidades de pico (proporcionales a  $\bar{\alpha}'^2$ ), entre el conformero antiperiplanar (ap) y el sinclinal (sc), para el etano 1,1,2-D<sub>3</sub>, suponiendo una composición en la mezcla de 1(ap):2(sc).

Experimental  $\frac{2 \times I_{sc}}{I_{ap}} = 1.5$

Calculado  $\frac{2 \times \bar{\alpha}'^2_{sc}}{\bar{\alpha}'^2_{ap}} = 1.5$



ANTIPLANAR



SINCLINAL

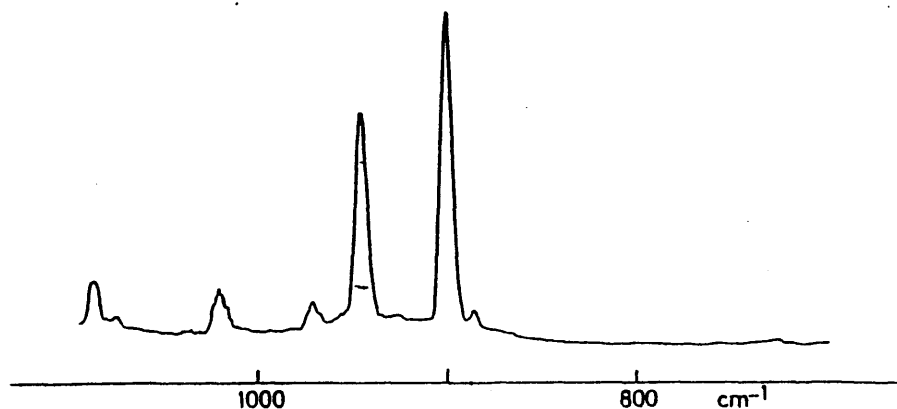
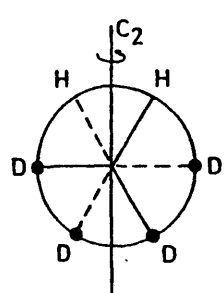
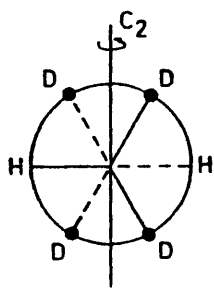


Figura 35 . Relación de intensidades de pico(proporcionales a  $\bar{\alpha}'^2$ ), entre el conformero antiperiplanar(ap) y el sinclinal (sc), del etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>, suponiendo una composición en la mezcla de 1(ap):2(sc).



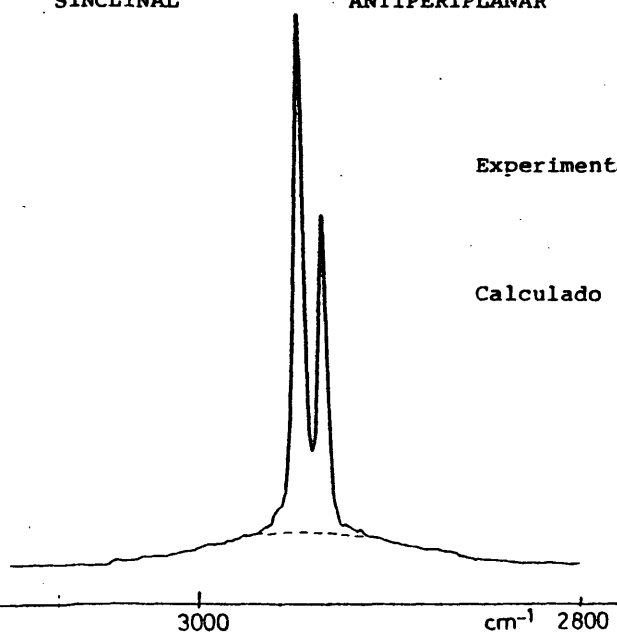
SINCLINAL



ANTIPERIPLANAR

$$\text{Experimental} \quad \frac{2 \times I_{sc}}{I_{ap}} = 1.6$$

$$\text{Calculado} \quad \frac{2 \times \bar{\alpha}'^2_{sc}}{\bar{\alpha}'^2_{ap}} = 1.4$$



de estas bandas con la traza del tensor ( $\partial\alpha/\partial Q_j$ ). Esta aproximación es válida si tomamos la altura de pico únicamente de la parte isotrópica del registro, es decir descontando el valor de  $4\gamma'^2$ , fácilmente determinable a partir del registro Z(XX)Y -- (ver apartado I.3.1.b) y si consideramos que la anchura media de la banda es igual para la parte isotrópica de los dos conformeros.

Si aceptamos como válida la hipótesis que la proporción del conformero "sc" debería ser el doble que la del "ap", deberían mostrar en el espectro una relación de intensidades dada por:

$$\frac{I_{\text{exp}}^{\text{"sc"}}}{I_{\text{exp}}^{\text{"ap"}}} = \frac{2 \bar{\alpha}'^2 \text{"sc"}}{\bar{\alpha}'^2 \text{"ap"}}$$

Los valores obtenidos son:

	Etano 1,2-D <sub>2</sub> $\nu_3$	Etano 1,1,2-D <sub>3</sub> $\nu_3$	Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> $\nu_{10a}$
$\frac{I_{\text{exp}}^{\text{"sc"}}}{I_{\text{exp}}^{\text{"ap"}}$	3.1	1.5	1.6
$\frac{2 \bar{\alpha}'^2 \text{"sc"}}{\bar{\alpha}'^2 \text{"ap"}}$	3.3	1.5	1.4

valores que se pueden considerar muy aceptables, sobre todo - si tenemos en cuenta que el valor que tiene más error es el - de la tensión CH ( $\nu_{10a}$ ) del Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>, valor que puede

presentar grandes variaciones de intensidad debido a las resonancias de tipo Fermi que existen en esta zona.

Los tensores Raman asociados a estos modos normales

son:

Etano 1,1-D<sub>2</sub>

"ap"

$$\begin{bmatrix} 0.0037 & 0.0 & 0.0758 \\ 0.0 & 0.1948 & 0.0 \\ 0.0758 & 0.0 & 0.5614 \end{bmatrix}$$

"sc"

$$\begin{bmatrix} 0.1398 & 0.0 & -0.0221 \\ 0.0 & 0.1275 & 0.0 \\ -0.0221 & 0.0 & 0.7406 \end{bmatrix}$$

Etano 1,1,2-D<sub>3</sub>

"ap"

$$\begin{bmatrix} -0.1873 & 0.0 & 0.0065 \\ 0.0 & -0.0370 & 0.0 \\ -0.0065 & 0.0 & -0.6721 \end{bmatrix}$$

"sc"

$$\begin{bmatrix} 0.1591 & 0.0671 & -0.0371 \\ 0.0671 & 0.0363 & 0.0533 \\ -0.0371 & 0.0533 & 0.5758 \end{bmatrix}$$

Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub>

"ap"

$$\begin{bmatrix} 2.4358 & 0.0 & 0.8235 \\ 0.0 & 0.1935 & 0.0 \\ 0.8235 & 0.0 & 0.7121 \end{bmatrix}$$

"sc"

$$\begin{bmatrix} 0.7597 & 0.0 & -0.4066 \\ 0.0 & 1.8530 & 0.0 \\ -0.4066 & 0.0 & 0.7067 \end{bmatrix}$$

Como se puede apreciar existe una gran diferencia entre los tensores Raman que describen un movimiento semejante en los dos conformeros rotacionales de una misma molécula.



#### RESUMEN Y CONCLUSIONES.

A lo largo del trabajo efectuado para la realización de esta Tesis Doctoral se han podido cumplir, en mayor o menor grado, todos los puntos incluidos en el programa de trabajo -- propuesto inicialmente, como se indica en la introducción. En resumen podemos exponer los siguientes puntos:

a) Se ha efectuado un detallado estudio sobre la sistemática a utilizar para la obtención de resultados fiables en la medida de intensidades Raman absolutas en fase gaseosa. Se han experimentado sistemas analógicos y digitales, estudio que nos ha permitido optimizar la medida de valores experimentales tanto en sistema de conteo como en la relación "tiempo-número de experiencias" de forma que se ha podido reducir en un factor de cinco el tiempo de adquisición de datos.

También se han puesto a punto los sistemas de medida de presión en célula con el fin de corregir los posibles cambios de presión debidos a adsorciones y variaciones de temperatura.

b) Se han obtenido de forma sistemática los valores experimentales de coeficientes de scattering absolutos y grados de despolarización de la familia completa de Etano y sus derivados deuterados con un error del orden del 10%, error -- considerado muy aceptable dentro de las limitaciones experimentales existentes en la actualidad en el arte de la medida de intensidades Raman.

Estas medidas se han efectuado por zonas espectrales características para cada compuesto, excepto para los tres Etanos más simétricos (Etano  $D_0$ , Etano  $D_6$  y Etano 1,1,1- $D_3$ ), que se han efectuado las descomposiciones necesarias para la presentación de las medidas por modos normales de vibración.

c) Se han obtenido valores de coeficientes de scattering y grados de despolarización, por zonas, de las moléculas de Propano y n-Butano, en estado gaseoso, con unos errores de medida del mismo orden (10%) que en el caso de las moléculas de Etano.

d) Se ha calculado una colección de parámetros electroópticos de enlace que reproduce con bastante fidelidad los datos experimentales de la familia de Etanos y derivados deuterados, basándose para ello en la teoría de intensidades de Placzek [5], la hipótesis de aditividad de Volkenstein [6] y la formulación de Montero-Del Río [10].

e). En base a la hipótesis de transferibilidad, se han calculado, en una primera aproximación, los espectros Raman de las moléculas de Propano y n-Butano, usando para ello los parámetros electroópticos de enlace citados en el punto d).

f) Se han efectuado, por primera vez, interpretaciones fiables de espectros Raman de moléculas con más de un conformero, en función de los valores calculados de coeficientes de scattering y grados de despolarización.

Como consecuencia de los resultados obtenidos a partir de los puntos anteriormente expuestos, podemos extraer las siguientes conclusiones:

1º) Se ha dado un paso muy importante para la confirmación de la teoría de polarizabilidades de enlace, así como de la formulación empleada para el cálculo de intensidades Raman absolutas.

Esta comprobación se ha efectuado reproduciendo, a partir de unos valores de parámetros electroópticos de enlace obtenidos de las moléculas Etano  $D_0$ , Etano 1,1,1- $D_3$  y Etano  $D_6$ , los coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ) experimentales de los 13 derivados deuterados del etano, así como de las moléculas de Propano y n-Butano.

2º) Se ha confirmado en gran medida la hipótesis de transferibilidad de parámetros electroópticos de enlace entre moléculas con enlaces semejantes, por dos caminos distintos:

a) comprobando la gran similitud existente entre los parámetros electroópticos de orden cero calculados para el enlace C-H de la molécula de etano y los ya existentes para otras moléculas (Tabla XXIV), calculados anteriormente por nuestro grupo de investigación, y b) comprobando la buena concordancia entre las intensidades calculadas y experimentales de las moléculas de Propano y n-Butano (incluidas en el presente trabajo) y el Dia-

mante (D. Bermejo [64]), obtenidos por simple transferencia de los parámetros electroópticos de enlace.

3°) Se ha comprobado la utilidad potencial que demuestran estos cálculos para el estudio de propiedades Químico-Físicas y Termodinámicas de la materia, de forma que pueden ser usadas como puente de unión en el estudio de propiedades macroscópicas y microscópicas. Así, una utilización inmediata, es la interpretación de espectros tanto en la asignación como en el estudio de estructuras y simetrías. Tal es el caso de la confirmación de las bandas de los conformeros rotacionales de Etano 1,2-D<sub>2</sub>, Etano 1,1,2-D<sub>3</sub>, Etano 1,1,2,2-D<sub>4</sub> y n-Butano, incluidos en el presente trabajo.

Estas posibilidades se muestran altamente interesantes en la interpretación de sustancias macromoleculares tanto a nivel biológico como sintético.

4°) Se ha puesto de manifiesto la gran importancia que tiene para este tipo de cálculos la calidad del campo de fuerzas que se utilice, así como la necesidad de introducir datos de coeficientes de scattering (S) y grados de despolarización ( $\rho_0$ ), además de los de frecuencias, para la obtención de campos de fuerzas más representativos.

5°) Se ha visto la necesidad de poseer campos de fuer-

zas anarmónicos, con la inclusión de términos cúbicos para poder explicar zonas espectrales en las que existen fuertes interacciones como son las resonancias de Fermi en la zona de vibraciones de tensión C - H para todas las moléculas estudiadas.

Estos campos, junto con una formulación más específica (S. Montero [22]), podrían permitir la interpretación de estas interacciones observadas en el espectro, a la cual no es posible acceder con la formulación actual.

6°) Es necesario efectuar un estudio detallado de la molécula de Propano (primera que muestra unos enlaces del tipo C - C - C) con el fin de poder determinar con mayor precisión todos los parámetros electroópticos del enlace C - C, actualmente afectados de pequeñas indeterminaciones debido a la ausencia de datos de vibraciones moleculares en las que intervengan flexiones del ángulo C - C - C.

La resolución de este problema resulta relativamente sencilla partiendo de los datos que se presentan en este trabajo, siendo necesario, no obstante, efectuar una aceptable descomposición de las zonas del espectro experimental en medidas de coeficientes de scattering y grados de despolarización asociados a cada modo normal de vibración.

7°) El signo positivo de la anisotropía de la polarizabilidad del enlace C - C,  $(\gamma_{CC} - \alpha_{CC})$ , es más consistente con los resultados experimentales aquí obtenidos, que el negativo, a la par que permite una interpretación muy satisfactoria del espectro Raman del Diamante [64] por simple transferencia.

-194-

A P E N D I C E

Tabla L. Calibrado de sensibilidad espectral( $\sigma(\nu)$ ), del espectrofotómetro Jarrell-Ash 25/308 (por cortesía del Dr. Dionisio Bermejo).

Numero de ondas	Desplazamiento Raman		Factor de corrección
	514.5nm	488.0nm	
16100	4391.5	3336.0	0.836
16200	4291.5	3236.0	0.833
16300	4191.5	3136.0	0.811
16400	4091.5	3036.0	0.796
16500	3991.5	2936.0	0.777
16600	3891.5	2836.0	0.726
16700	3791.5	2736.0	0.693
16800	3691.5	2636.0	0.666
16900	3591.5	2536.0	0.638
17000	3491.5	2436.0	0.616
17100	3391.5	2336.0	0.593
17200	3291.5	2236.0	0.575
17300	3191.5	2136.0	0.554
17400	3091.5	2036.0	0.540
17500	2991.5	1936.0	0.524
17600	2891.5	1836.0	0.508
17700	2791.5	1736.0	0.498
17800	2691.5	1636.0	0.488
17900	2591.5	1536.0	0.474
18000	2491.5	1436.0	0.467
18100	2391.5	1336.0	0.462
18200	2291.5	1236.0	0.457
18300	2191.5	1136.0	0.454
18400	2091.5	1036.0	0.459
18500	1991.5	936.0	0.461
18600	1891.5	836.0	0.464
18700	1791.5	736.0	0.470
18800	1691.5	636.0	0.474
18900	1591.5	536.0	0.481
19000	1491.5	436.0	0.481
19100	1391.5	336.0	0.476
19200	1291.5	236.0	0.450
19300	1191.5	136.0	0.434
19400	1091.5	36.0	0.426
19500	991.5	-64.0	0.414
19600	891.5	-164.0	0.409
19700	791.5	-264.0	0.403
19800	691.5	-364.0	0.396
19900	591.5	-464.0	0.389
20000	491.5	-564.0	0.386
20100	391.5	-664.0	0.379
20200	291.5	-764.0	0.377
20300	191.5	-864.0	0.370
20400	91.5	-964.0	0.363
20500	-8.5	-1064.0	0.361



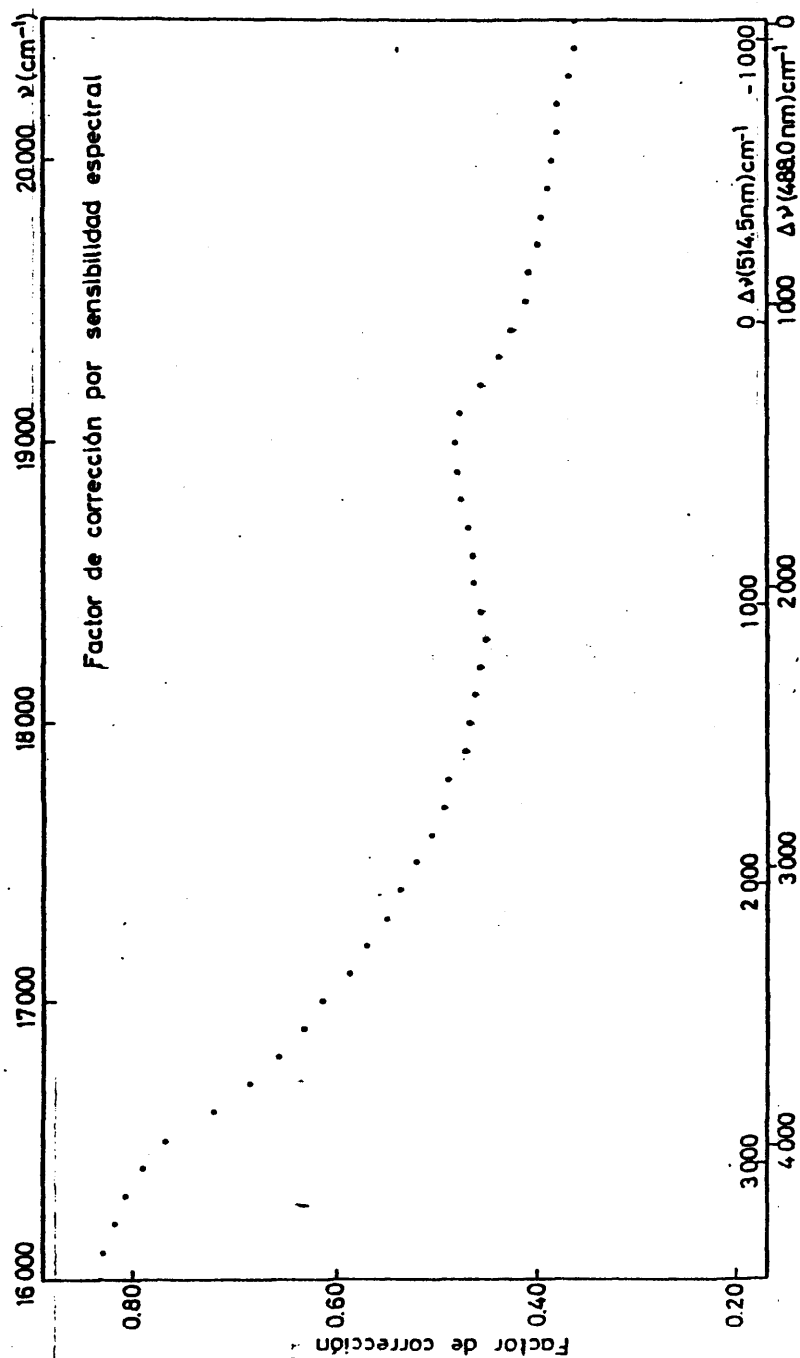


Figura 36 . Representación gráfica de la función  $\sigma(\nu)$ .

Tabla LI. Factor de corrección de rendija mecánica a rendija espectral efectiva (función  $R(\nu)$ ).

Numero de ondas	Desplazamiento Raman		Factor de rendija
	514.5nm	488.0nm	
16000	3436.0	4491.5	0.496
16050	3386.0	4441.5	0.493
16100	3336.0	4391.5	0.489
16150	3286.0	4341.5	0.486
16200	3236.0	4291.5	0.483
16250	3186.0	4241.5	0.480
16300	3136.0	4191.5	0.476
16350	3086.0	4141.5	0.473
16400	3036.0	4091.5	0.470
16450	2986.0	4041.5	0.467
16500	2936.0	3991.5	0.464
16550	2886.0	3941.5	0.461
16600	2836.0	3891.5	0.458
16650	2786.0	3841.5	0.455
16700	2736.0	3791.5	0.452
16750	2686.0	3741.5	0.449
16800	2636.0	3691.5	0.447
16850	2586.0	3641.5	0.444
16900	2536.0	3591.5	0.441
16950	2486.0	3541.5	0.438
17000	2436.0	3491.5	0.435
17050	2386.0	3441.5	0.433
17100	2336.0	3391.5	0.430
17150	2286.0	3341.5	0.427
17200	2236.0	3291.5	0.425
17250	2186.0	3241.5	0.422
17300	2136.0	3191.5	0.419
17350	2086.0	3141.5	0.417
17400	2036.0	3091.5	0.414
17450	1986.0	3041.5	0.412
17500	1936.0	2991.5	0.409
17550	1886.0	2941.5	0.407
17600	1836.0	2891.5	0.404
17650	1786.0	2841.5	0.402
17700	1736.0	2791.5	0.399
17750	1686.0	2741.5	0.397
17800	1636.0	2691.5	0.395
17850	1586.0	2641.5	0.392
17900	1536.0	2591.5	0.390
17950	1486.0	2541.5	0.388
18000	1436.0	2491.5	0.385
18050	1386.0	2441.5	0.383
18100	1336.0	2391.5	0.381
18150	1286.0	2341.5	0.379
18200	1236.0	2291.5	0.377
18250	1186.0	2241.5	0.374

(continua)

Tabla LI (continuación)

Numero de ondas	Desplazamiento Raman		Factor de rendija
	514.5nm	488.0nm	
18300	1136.0	2191.5	0.372
18350	1086.0	2141.5	0.370
18400	1036.0	2091.5	0.368
18450	986.0	2041.5	0.366
18500	936.0	1991.5	0.364
18550	886.0	1941.5	0.362
18600	836.0	1891.5	0.360
18650	786.0	1841.5	0.358
18700	736.0	1791.5	0.356
18750	686.0	1741.5	0.354
18800	636.0	1691.5	0.352
18850	586.0	1641.5	0.350
18900	536.0	1591.5	0.348
18950	486.0	1541.5	0.346
19000	436.0	1491.5	0.344
19050	386.0	1441.5	0.342
19100	336.0	1391.5	0.340
19150	286.0	1341.5	0.338
19200	236.0	1291.5	0.336
19250	186.0	1241.5	0.335
19300	136.0	1191.5	0.333
19350	86.0	1141.5	0.331
19400	36.0	1091.5	0.329
19450	-14.0	1041.5	0.327
19500	-64.0	991.5	0.326
19550	-114.0	941.5	0.324
19600	-164.0	891.5	0.322
19650	-214.0	841.5	0.320
19700	-264.0	791.5	0.319
19750	-314.0	741.5	0.317
19800	-364.0	691.5	0.315
19850	-414.0	641.5	0.314
19900	-464.0	591.5	0.312
19950	-514.0	541.5	0.310
20000	-564.0	491.5	0.309
20050	-614.0	441.5	0.307
20100	-664.0	391.5	0.306
20150	-714.0	341.5	0.304
20200	-764.0	291.5	0.302
20250	-814.0	241.5	0.301
20300	-864.0	191.5	0.299
20350	-914.0	141.5	0.298
20400	-964.0	91.5	0.296
20450	-1014.0	41.5	0.295
20500	-1064.0	-8.5	0.293

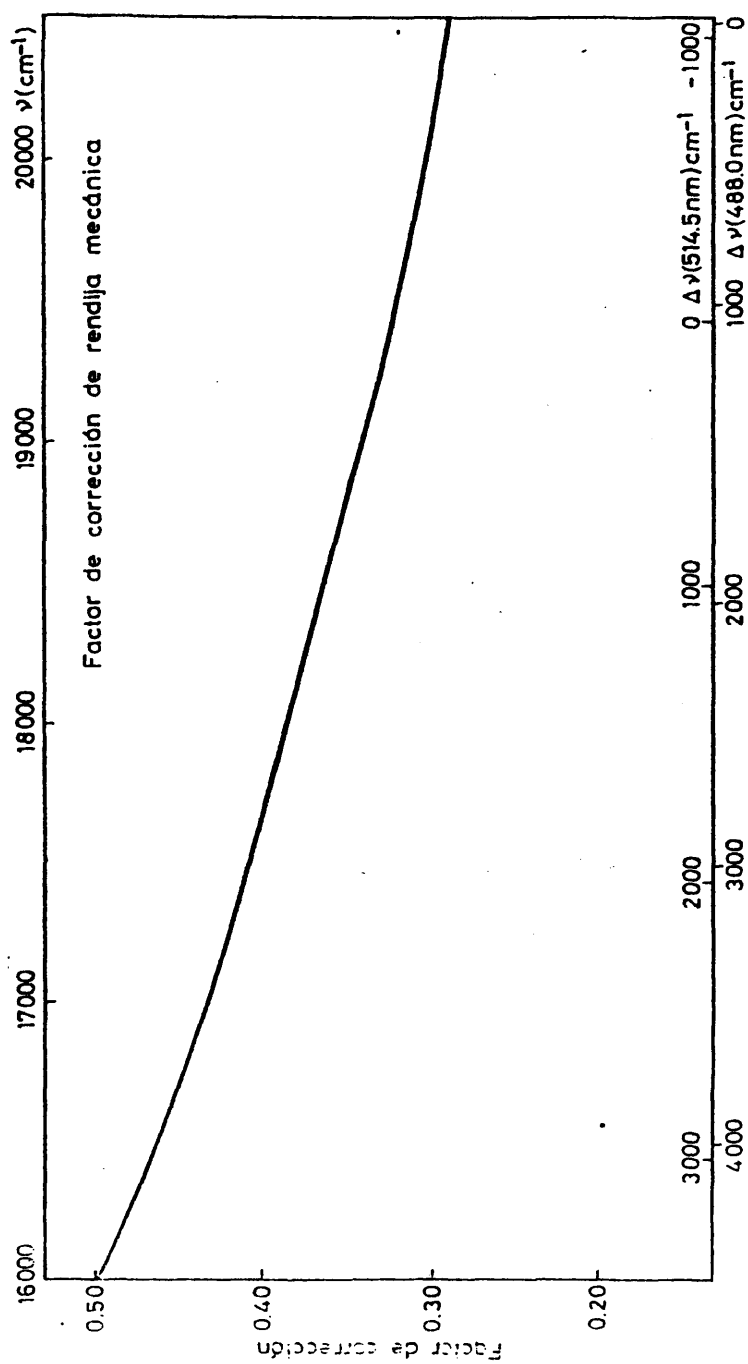


Figura 37. Representación gráfica de la función  $R(\nu)$ .

TABLA LII. Datos estructurales del Etano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ) y de sus derivados deuterados, utilizados en referencia [18] (geometría tetraédrica).

Coordenadas cartesianas (en angstrom).

Atomo	Coord-X	Coord-Y	Coord-Z
1	-1.0390	0.0	-0.3673
2	0.5195	0.8998	-0.3673
3	0.5195	-0.8998	-0.3673
4	1.0390	0.0	1.9013
5	-0.5195	0.8998	1.9013
6	-0.5195	-0.8998	1.9013
7	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	1.5340

Masas atómicas (en  $1.6604 \times 10^{-24}$  g).

Hidrogeno: 1.00814

Deuterio : 2.01474

Carbono : 12.00000

Atomos de hidrogeno y/o deuterio: 1, 2, 3, 4, 5 y 6

Atomos de carbono : 7 y 8

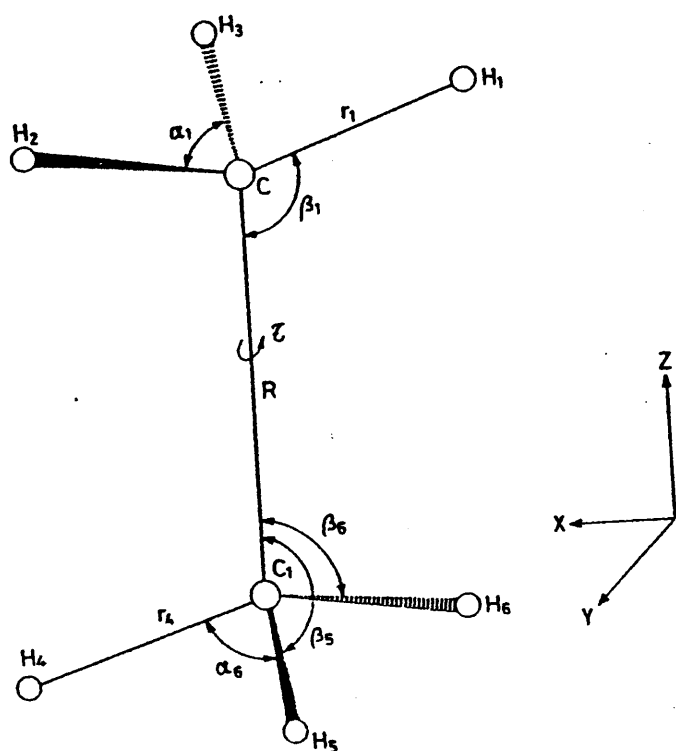


Fig. 38. Denominación de los elementos geométricos del Etano.

Tabla LIII. Definición de coordenadas internas para el Etano y sus derivados deuterados\*.

Numero	Nombre	Tipo	NI	NJ	NK	NL
1	$\Delta r_1$	tensión**	1	7		
2	$\Delta r_2$	tensión	2	7		
3	$\Delta r_3$	tensión	3	7		
4	$\Delta r_4$	tensión	4	8		
5	$\Delta r_5$	tensión	5	8		
6	$\Delta r_6$	tensión	6	8		
7	$\Delta R$	tensión	7	8		
8	$\Delta \alpha_1$	flexión	2	7	3	
9	$\Delta \alpha_2$	flexión	1	7	3	
10	$\Delta \alpha_3$	flexión	1	7	2	
11	$\Delta \alpha_4$	flexión	5	8	6	
12	$\Delta \alpha_5$	flexión	4	8	6	
13	$\Delta \alpha_6$	flexión	4	8	5	
14	$\Delta \beta_1$	flexión	1	7	8	
15	$\Delta \beta_2$	flexión	2	7	8	
16	$\Delta \beta_3$	flexión	3	7	8	
17	$\Delta \beta_4$	flexión	4	8	7	
18	$\Delta \beta_5$	flexión	5	8	7	
19	$\Delta \beta_6$	flexión	6	8	7	
20	$\Delta \tau$	torsión	1	7	8	4
+		torsión	2	7	8	6
+		torsión	3	7	8	5

\*/. Todas las coordenadas internas tienen dimensiones de longitud. Para flexiones y torsiones se ha tomado como distancia de normalización 1 Å.

\*\*/. Tensión del-enlace NI-NJ

Flexión del ángulo NI-NJ<sup>^</sup> NJ-NK

Torsión del enlace NI-NJ respecto del NK-NL, alrededor del eje de giro NJ-NK

Tabla LIV

TABLA DE CORRELACION Y NOTAS PARA LA GENERACION DE ESTADOS

D <sub>id</sub>	C <sub>iv</sub>	C <sub>2h</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>i</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	R	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	q <sub>4</sub>	q <sub>5</sub>	q <sub>6</sub>	q <sub>7</sub>	q <sub>8</sub>	q <sub>9</sub>	q <sub>10</sub>	q <sub>11</sub>	q <sub>12</sub>	q <sub>13</sub>	q <sub>14</sub>	q <sub>15</sub>	q <sub>16</sub>	q <sub>17</sub>	q <sub>18</sub>	q <sub>19</sub>	q <sub>20</sub>	q <sub>21</sub>	q <sub>22</sub>	q <sub>23</sub>	q <sub>24</sub>	q <sub>25</sub>	q <sub>26</sub>	q <sub>27</sub>	q <sub>28</sub>	q <sub>29</sub>	q <sub>30</sub>	q <sub>31</sub>	q <sub>32</sub>	q <sub>33</sub>	q <sub>34</sub>	q <sub>35</sub>	q <sub>36</sub>	q <sub>37</sub>	q <sub>38</sub>	q <sub>39</sub>	q <sub>40</sub>	q <sub>41</sub>	q <sub>42</sub>	q <sub>43</sub>	q <sub>44</sub>	q <sub>45</sub>	q <sub>46</sub>	q <sub>47</sub>	q <sub>48</sub>	q <sub>49</sub>	q <sub>50</sub>	q <sub>51</sub>	q <sub>52</sub>	q <sub>53</sub>	q <sub>54</sub>	q <sub>55</sub>	q <sub>56</sub>	q <sub>57</sub>	q <sub>58</sub>	q <sub>59</sub>	q <sub>60</sub>	q <sub>61</sub>	q <sub>62</sub>	q <sub>63</sub>	q <sub>64</sub>	q <sub>65</sub>	q <sub>66</sub>	q <sub>67</sub>	q <sub>68</sub>	q <sub>69</sub>	q <sub>70</sub>	q <sub>71</sub>	q <sub>72</sub>	q <sub>73</sub>	q <sub>74</sub>	q <sub>75</sub>	q <sub>76</sub>	q <sub>77</sub>	q <sub>78</sub>	q <sub>79</sub>	q <sub>80</sub>	q <sub>81</sub>	q <sub>82</sub>	q <sub>83</sub>	q <sub>84</sub>	q <sub>85</sub>	q <sub>86</sub>	q <sub>87</sub>	q <sub>88</sub>	q <sub>89</sub>	q <sub>90</sub>	q <sub>91</sub>	q <sub>92</sub>	q <sub>93</sub>	q <sub>94</sub>	q <sub>95</sub>	q <sub>96</sub>	q <sub>97</sub>	q <sub>98</sub>	q <sub>99</sub>	q <sub>100</sub>	q <sub>101</sub>	q <sub>102</sub>	q <sub>103</sub>	q <sub>104</sub>	q <sub>105</sub>	q <sub>106</sub>	q <sub>107</sub>	q <sub>108</sub>	q <sub>109</sub>	q <sub>110</sub>	q <sub>111</sub>	q <sub>112</sub>	q <sub>113</sub>	q <sub>114</sub>	q <sub>115</sub>	q <sub>116</sub>	q <sub>117</sub>	q <sub>118</sub>	q <sub>119</sub>	q <sub>120</sub>	q <sub>121</sub>	q <sub>122</sub>	q <sub>123</sub>	q <sub>124</sub>	q <sub>125</sub>	q <sub>126</sub>	q <sub>127</sub>	q <sub>128</sub>	q <sub>129</sub>	q <sub>130</sub>	q <sub>131</sub>	q <sub>132</sub>	q <sub>133</sub>	q <sub>134</sub>	q <sub>135</sub>	q <sub>136</sub>	q <sub>137</sub>	q <sub>138</sub>	q <sub>139</sub>	q <sub>140</sub>	q <sub>141</sub>	q <sub>142</sub>	q <sub>143</sub>	q <sub>144</sub>	q <sub>145</sub>	q <sub>146</sub>	q <sub>147</sub>	q <sub>148</sub>	q <sub>149</sub>	q <sub>150</sub>	q <sub>151</sub>	q <sub>152</sub>	q <sub>153</sub>	q <sub>154</sub>	q <sub>155</sub>	q <sub>156</sub>	q <sub>157</sub>	q <sub>158</sub>	q <sub>159</sub>	q <sub>160</sub>	q <sub>161</sub>	q <sub>162</sub>	q <sub>163</sub>	q <sub>164</sub>	q <sub>165</sub>	q <sub>166</sub>	q <sub>167</sub>	q <sub>168</sub>	q <sub>169</sub>	q <sub>170</sub>	q <sub>171</sub>	q <sub>172</sub>	q <sub>173</sub>	q <sub>174</sub>	q <sub>175</sub>	q <sub>176</sub>	q <sub>177</sub>	q <sub>178</sub>	q <sub>179</sub>	q <sub>180</sub>	q <sub>181</sub>	q <sub>182</sub>	q <sub>183</sub>	q <sub>184</sub>	q <sub>185</sub>	q <sub>186</sub>	q <sub>187</sub>	q <sub>188</sub>	q <sub>189</sub>	q <sub>190</sub>	q <sub>191</sub>	q <sub>192</sub>	q <sub>193</sub>	q <sub>194</sub>	q <sub>195</sub>	q <sub>196</sub>	q <sub>197</sub>	q <sub>198</sub>	q <sub>199</sub>	q <sub>200</sub>	q <sub>201</sub>	q <sub>202</sub>	q <sub>203</sub>	q <sub>204</sub>	q <sub>205</sub>	q <sub>206</sub>	q <sub>207</sub>	q <sub>208</sub>	q <sub>209</sub>	q <sub>210</sub>	q <sub>211</sub>	q <sub>212</sub>	q <sub>213</sub>	q <sub>214</sub>	q <sub>215</sub>	q <sub>216</sub>	q <sub>217</sub>	q <sub>218</sub>	q <sub>219</sub>	q <sub>220</sub>	q <sub>221</sub>	q <sub>222</sub>	q <sub>223</sub>	q <sub>224</sub>	q <sub>225</sub>	q <sub>226</sub>	q <sub>227</sub>	q <sub>228</sub>	q <sub>229</sub>	q <sub>230</sub>	q <sub>231</sub>	q <sub>232</sub>	q <sub>233</sub>	q <sub>234</sub>	q <sub>235</sub>	q <sub>236</sub>	q <sub>237</sub>	q <sub>238</sub>	q <sub>239</sub>	q <sub>240</sub>	q <sub>241</sub>	q <sub>242</sub>	q <sub>243</sub>	q <sub>244</sub>	q <sub>245</sub>	q <sub>246</sub>	q <sub>247</sub>	q <sub>248</sub>	q <sub>249</sub>	q <sub>250</sub>	q <sub>251</sub>	q <sub>252</sub>	q <sub>253</sub>	q <sub>254</sub>	q <sub>255</sub>	q <sub>256</sub>	q <sub>257</sub>	q <sub>258</sub>	q <sub>259</sub>	q <sub>260</sub>	q <sub>261</sub>	q <sub>262</sub>	q <sub>263</sub>	q <sub>264</sub>	q <sub>265</sub>	q <sub>266</sub>	q <sub>267</sub>	q <sub>268</sub>	q <sub>269</sub>	q <sub>270</sub>	q <sub>271</sub>	q <sub>272</sub>	q <sub>273</sub>	q <sub>274</sub>	q <sub>275</sub>	q <sub>276</sub>	q <sub>277</sub>	q <sub>278</sub>	q <sub>279</sub>	q <sub>280</sub>	q <sub>281</sub>	q <sub>282</sub>	q <sub>283</sub>	q <sub>284</sub>	q <sub>285</sub>	q <sub>286</sub>	q <sub>287</sub>	q <sub>288</sub>	q <sub>289</sub>	q <sub>290</sub>	q <sub>291</sub>	q <sub>292</sub>	q <sub>293</sub>	q <sub>294</sub>	q <sub>295</sub>	q <sub>296</sub>	q <sub>297</sub>	q <sub>298</sub>	q <sub>299</sub>	q <sub>300</sub>	q <sub>301</sub>	q <sub>302</sub>	q <sub>303</sub>	q <sub>304</sub>	q <sub>305</sub>	q <sub>306</sub>	q <sub>307</sub>	q <sub>308</sub>	q <sub>309</sub>	q <sub>310</sub>	q <sub>311</sub>	q <sub>312</sub>	q <sub>313</sub>	q <sub>314</sub>	q <sub>315</sub>	q <sub>316</sub>	q <sub>317</sub>	q <sub>318</sub>	q <sub>319</sub>	q <sub>320</sub>	q <sub>321</sub>	q <sub>322</sub>	q <sub>323</sub>	q <sub>324</sub>	q <sub>325</sub>	q <sub>326</sub>	q <sub>327</sub>	q <sub>328</sub>	q <sub>329</sub>	q <sub>330</sub>	q <sub>331</sub>	q <sub>332</sub>	q <sub>333</sub>	q <sub>334</sub>	q <sub>335</sub>	q <sub>336</sub>	q <sub>337</sub>	q <sub>338</sub>	q <sub>339</sub>	q <sub>340</sub>	q <sub>341</sub>	q <sub>342</sub>	q <sub>343</sub>	q <sub>344</sub>	q <sub>345</sub>	q <sub>346</sub>	q <sub>347</sub>	q <sub>348</sub>	q <sub>349</sub>	q <sub>350</sub>	q <sub>351</sub>	q <sub>352</sub>	q <sub>353</sub>	q <sub>354</sub>	q <sub>355</sub>	q <sub>356</sub>	q <sub>357</sub>	q <sub>358</sub>	q <sub>359</sub>	q <sub>360</sub>	q <sub>361</sub>	q <sub>362</sub>	q <sub>363</sub>	q <sub>364</sub>	q <sub>365</sub>	q <sub>366</sub>	q <sub>367</sub>	q <sub>368</sub>	q <sub>369</sub>	q <sub>370</sub>	q <sub>371</sub>	q <sub>372</sub>	q <sub>373</sub>	q <sub>374</sub>	q <sub>375</sub>	q <sub>376</sub>	q <sub>377</sub>	q <sub>378</sub>	q <sub>379</sub>	q <sub>380</sub>	q <sub>381</sub>	q <sub>382</sub>	q <sub>383</sub>	q <sub>384</sub>	q <sub>385</sub>	q <sub>386</sub>	q <sub>387</sub>	q <sub>388</sub>	q <sub>389</sub>	q <sub>390</sub>	q <sub>391</sub>	q <sub>392</sub>	q <sub>393</sub>	q <sub>394</sub>	q <sub>395</sub>	q <sub>396</sub>	q <sub>397</sub>	q <sub>398</sub>	q <sub>399</sub>	q <sub>400</sub>	q <sub>401</sub>	q <sub>402</sub>	q <sub>403</sub>	q <sub>404</sub>	q <sub>405</sub>	q <sub>406</sub>	q <sub>407</sub>	q <sub>408</sub>	q <sub>409</sub>	q <sub>410</sub>	q <sub>411</sub>	q <sub>412</sub>	q <sub>413</sub>	q <sub>414</sub>	q <sub>415</sub>	q <sub>416</sub>	q <sub>417</sub>	q <sub>418</sub>	q <sub>419</sub>	q <sub>420</sub>	q <sub>421</sub>	q <sub>422</sub>	q <sub>423</sub>	q <sub>424</sub>	q <sub>425</sub>	q <sub>426</sub>	q <sub>427</sub>	q <sub>428</sub>	q <sub>429</sub>	q <sub>430</sub>	q <sub>431</sub>	q <sub>432</sub>	q <sub>433</sub>	q <sub>434</sub>	q <sub>435</sub>	q <sub>436</sub>	q <sub>437</sub>	q <sub>438</sub>	q <sub>439</sub>	q <sub>440</sub>	q <sub>441</sub>	q <sub>442</sub>	q <sub>443</sub>	q <sub>444</sub>	q <sub>445</sub>	q <sub>446</sub>	q <sub>447</sub>	q <sub>448</sub>	q <sub>449</sub>	q <sub>450</sub>	q <sub>451</sub>	q <sub>452</sub>	q <sub>453</sub>	q <sub>454</sub>	q <sub>455</sub>	q <sub>456</sub>	q <sub>457</sub>	q <sub>458</sub>	q <sub>459</sub>	q <sub>460</sub>	q <sub>461</sub>	q <sub>462</sub>	q <sub>463</sub>	q <sub>464</sub>	q <sub>465</sub>	q <sub>466</sub>	q <sub>467</sub>	q <sub>468</sub>	q <sub>469</sub>	q <sub>470</sub>	q <sub>471</sub>	q <sub>472</sub>	q <sub>473</sub>	q <sub>474</sub>	q <sub>475</sub>	q <sub>476</sub>	q <sub>477</sub>	q <sub>478</sub>	q <sub>479</sub>	q <sub>480</sub>	q <sub>481</sub>	q <sub>482</sub>	q <sub>483</sub>	q <sub>484</sub>	q <sub>485</sub>	q <sub>486</sub>	q <sub>487</sub>	q <sub>488</sub>	q <sub>489</sub>	q <sub>490</sub>	q <sub>491</sub>	q <sub>492</sub>	q <sub>493</sub>	q <sub>494</sub>	q <sub>495</sub>	q <sub>496</sub>	q <sub>497</sub>	q <sub>498</sub>	q <sub>499</sub>	q <sub>500</sub>	q <sub>501</sub>	q <sub>502</sub>	q <sub>503</sub>	q <sub>504</sub>	q <sub>505</sub>	q <sub>506</sub>	q <sub>507</sub>	q <sub>508</sub>	q <sub>509</sub>	q <sub>510</sub>	q <sub>511</sub>	q <sub>512</sub>	q <sub>513</sub>	q <sub>514</sub>	q <sub>515</sub>	q <sub>516</sub>	q <sub>517</sub>	q <sub>518</sub>	q <sub>519</sub>	q <sub>520</sub>	q <sub>521</sub>	q <sub>522</sub>	q <sub>523</sub>	q <sub>524</sub>	q <sub>525</sub>	q <sub>526</sub>	q <sub>527</sub>	q <sub>528</sub>	q <sub>529</sub>	q <sub>530</sub>	q <sub>531</sub>	q <sub>532</sub>	q <sub>533</sub>	q <sub>534</sub>	q <sub>535</sub>	q <sub>536</sub>	q <sub>537</sub>	q <sub>538</sub>	q <sub>539</sub>	q <sub>540</sub>	q <sub>541</sub>	q <sub>542</sub>	q <sub>543</sub>	q <sub>544</sub>	q <sub>545</sub>	q <sub>546</sub>	q <sub>547</sub>	q <sub>548</sub>	q <sub>549</sub>	q <sub>550</sub>	q <sub>551</sub>	q <sub>552</sub>	q <sub>553</sub>	q <sub>554</sub>	q <sub>555</sub>	q <sub>556</sub>	q <sub>557</sub>	q <sub>558</sub>	q <sub>559</sub>	q <sub>560</sub>	q <sub>561</sub>	q <sub>562</sub>	q <sub>563</sub>	q <sub>564</sub>	q <sub>565</sub>	q <sub>566</sub>	q <sub>567</sub>	q <sub>568</sub>	q <sub>569</sub>	q <sub>570</sub>	q <sub>571</sub>	q <sub>572</sub>	q <sub>573</sub>	q <sub>574</sub>	q <sub>575</sub>	q <sub>576</sub>	q <sub>577</sub>	q <sub>578</sub>	q <sub>579</sub>	q <sub>580</sub>	q <sub>581</sub>	q <sub>582</sub>	q <sub>583</sub>	q <sub>584</sub>	q <sub>585</sub>	q <sub>586</sub>	q <sub>587</sub>	q <sub>588</sub>	q <sub>589</sub>	q <sub>590</sub>	q <sub>591</sub>	q <sub>592</sub>	q <sub>593</sub>	q <sub>594</sub>	q <sub>595</sub>	q <sub>596</sub>	q <sub>597</sub>	q <sub>598</sub>	q <sub>599</sub>	q <sub>600</sub>	q <sub>601</sub>	q <sub>602</sub>	q <sub>603</sub>	q <sub>604</sub>	q <sub>605</sub>	q <sub>606</sub>	q <sub>607</sub>	q <sub>608</sub>	q <sub>609</sub>	q <sub>610</sub>	q <sub>611</sub>	q <sub>612</sub>	q <sub>613</sub>	q <sub>614</sub>	q <sub>615</sub>	q <sub>616</sub>	q <sub>617</sub>	q <sub>618</sub>	q <sub>619</sub>	q <sub>620</sub>	q <sub>621</sub>	q <sub>622</sub>	q <sub>623</sub>	q <sub>624</sub>	q <sub>625</sub>	q <sub>626</sub>	q <sub>627</sub>	q <sub>628</sub>	q <sub>629</sub>	q <sub>630</sub>	q <sub>631</sub>	q <sub>632</sub>	q <sub>633</sub>	q <sub>634</sub>	q <sub>635</sub>	q <sub>636</sub>	q <sub>637</sub>	q <sub>638</sub>	q <sub>639</sub>	q <sub>640</sub>	q <sub>641</sub>	q <sub>642</sub>	q <sub>643</sub>	q <sub>644</sub>	q <sub>645</sub>	q <sub>646</sub>	q <sub>647</sub>	q <sub>648</sub>	q <sub>649</sub>	q <sub>650</sub>	q <sub>651</sub>	q <sub>652</sub>	q <sub>653</sub>	q <sub>654</sub>	q <sub>655</sub>	q <sub>656</sub>	q <sub>657</sub>	q <sub>658</sub>	q <sub>659</sub>	q <sub>660</sub>	q <sub>661</sub>	q <sub>662</sub>	q <sub>663</sub>	q <sub>664</sub>	q <sub>665</sub>	q <sub>666</sub>	q <sub>667</sub>	q <sub>668</sub>	q <sub>669</sub>	q <sub>670</sub>	q <sub>671</sub>	q <sub>672</sub>	q <sub>673</sub>	q <sub>674</sub>	q <sub>675</sub>	q <sub>676</sub>	q <sub>677</sub>	q <sub>678</sub>	q <sub>679</sub>	q <sub>680</sub>	q <sub>681</sub>	q <sub>682</sub>	q <sub>683</sub>	q <sub>684</sub>	q <sub>685</sub>	q <sub>686</sub>	q <sub>687</sub>	q <sub>688</sub>	q <sub>689</sub>	q <sub>690</sub>	q <sub>691</sub>	q <sub>692</sub>	q <sub>693</sub>	q <sub>694</sub>	q <sub>695</sub>	q <sub>696</sub>	q <sub>697</sub>	q <sub>698</sub>	q <sub>699</sub>	q <sub>700</sub>	q <sub>701</sub>	q <sub>702</sub>	q <sub>703</sub>	q <sub>704</sub>	q <sub>705</sub>	q <sub>706</sub>	q <sub>707</sub>	q <sub>708</sub>	q <sub>709</sub>	q <sub>710</sub>	q <sub>711</sub>	q <sub>712</sub>	q <sub>713</sub>	q <sub>714</sub>	q <sub>715</sub>	q <sub>716</sub>	q <sub>717</sub>	q <sub>718</sub>	q <sub>719</sub>	q <sub>720</sub>	q <sub>721</sub>	q <sub>722</sub>	q <sub>723</sub>	q <sub>724</sub>	q <sub>725</sub>	q <sub>726</sub>	q <sub>727</sub>	q <sub>728</sub>	q <sub>729</sub>	q <sub>730</sub>	q <sub>731</sub>	q <sub>732</sub>	q <sub>733</sub>	q <sub>734</sub>	q <sub>735</sub>	q <sub>736</sub>	q <sub>737</sub>	q <sub>738</sub>	q <sub>739</sub>	q <sub>740</sub>	q <sub>741</sub>	q <sub>742</sub>	q <sub>743</sub>	q <sub>744</sub>	q <sub>745</sub>	q <sub>746</sub>	q <sub>747</sub>	q <sub>748</sub>	q <sub>749</sub>	q <sub>750</sub>	q <sub>751</sub>	q <sub>752</sub>	q <sub>753</sub>	q <sub>754</sub>	q <sub>755</sub>	q <sub>756</sub>	q <sub>757</sub>	q <sub>758</sub>	q <sub>759</sub>	q <sub>760</sub>	q <sub>761</sub>	q <sub>762</sub>	q <sub>763</sub>	q <sub>764</sub>	q <sub>765</sub>	q <sub>766</sub>	q <sub>767</sub>	q <sub>768</sub>	q <sub>769</sub>	q <sub>770</sub>	q <sub>771</sub>	q <sub>772</sub>	q <sub>773</sub>	q <sub>774</sub>	q <sub>775</sub>	q <sub>776</sub>	q <sub>777</sub>	q <sub>778</sub>	q <sub>779</sub>	q <sub>780</sub>	q <sub>781</sub>	q <sub>782</sub>	q <sub>783</sub>	q <sub>784</sub>	q <sub>785</sub>	q <sub>786</sub>	q <sub>787</sub>	q <sub>788</sub>	q <sub>789</sub>	q <sub>790</sub>	q <sub>791</sub>	q <sub>792</sub>	q <sub>793</sub>	q <sub>794</sub>	q <sub>795</sub>	q <sub>796</sub>	q <sub>797</sub>	q <sub>798</sub>	q <sub>799</sub>	q <sub>800</sub>	q <sub>801</sub>	q <sub>802</sub>	q <sub>803</sub>	q <sub>804</sub>	q <sub>805</sub>	q <sub>806</sub>	q <sub>807</sub>	q <sub>808</sub>	q <sub>809</sub>	q <sub>810</sub>	q <sub>811</sub>	q <sub>812</sub>	q <sub>813</sub>	q <sub>814</sub>	q <sub>815</sub>	q <sub>816</sub>	q <sub>817</sub>	q <sub>818</sub>	q <sub>819</sub>	q <sub>820</sub>	q <sub>821</sub>	q <sub>822</sub>	q <sub>823</sub>	q <sub>824</sub>	q <sub>825</sub>	q <sub>826</sub>	q <sub>827</sub>	q <sub>828</sub>	q <sub>829</sub>	q <sub>830</sub>	q <sub>831</sub>	q <sub>832</sub>	q <sub>833</sub>	q <sub>834</sub>	q <sub>835</sub>	q <sub>836</sub>	q <sub>837</sub>	q <sub>838</sub>	q <sub>839</sub>	q <sub>840</sub>	q <sub>841</sub>	q <sub>842</sub>	q <sub>843</sub>	q <sub>844</sub>	q <sub>845</sub>	q <sub>846</sub>	q <sub>847</sub>	q <sub>848</sub>	q <sub>849</sub>	q <sub>850</sub>	q <sub>851</sub>	q <sub>852</sub>	q <sub>853</sub>	q <sub>854</sub>	q <sub>855</sub>	q <sub>856</sub>	q <sub>857</sub>	q <sub>858</sub>	q <sub>859</sub>	q <sub>860</sub>	q <sub>861</sub>	q <sub>862</sub>	q <sub>863</sub>	q <sub>864</sub>	q <sub>865</sub>	q <sub>866</sub>	q <sub>867</sub>	q <sub>868</sub>	q <sub>869</sub>	q <sub>870</sub>	q <sub>871</sub>	q <sub>872</sub>	q <sub>873</sub>	q <sub>874</sub>	q <sub>875&lt;/</sub>
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-----------------------



TABLA LV. Elementos no nulos de la matriz de constantes de fuerza [18] en coordenadas de simetría (Tabla LIV), utilizada en el presente trabajo para el Etano y sus derivados deuterados.

$F_{11} = 4.893$	$F_{77} = F_{1010} = 4.714$
$F_{12} = 0.050$	$F_{78} = F_{1011} = -0.076$
$F_{13} = 0.0$	$F_{79} = F_{1012} = 0.076$
$F_{22} = 0.638$	$F_{88} = F_{1111} = 0.554$
$F_{23} = -0.489$	$F_{89} = F_{1112} = 0.012$
$F_{33} = 4.450$	$F_{99} = F_{1212} = 0.820$
$F_{44} = 0.0089$	$F_{1313} = F_{1616} = 4.815$
$F_{55} = 4.907$	$F_{1314} = F_{1617} = -0.076$
$F_{56} = 0.050$	$F_{1315} = F_{1618} = 0.076$
$F_{66} = 0.573$	$F_{1414} = F_{1717} = 0.565$
	$F_{1415} = F_{1718} = 0.003$
	$F_{1515} = F_{1818} = 0.543$

Constantes en m dyn/A (tensión), m dyn.A (flexión) y m dyn (tensión-flexión).

Tabla LVI. Tipos de parámetros electroópticos de primer orden ( $\partial\alpha_j/\partial q_j; j'j$ )\*, para el Etano y sus derivados deuterados.

	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	R	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	T
$\alpha_{r_1}$	1	3	3	4	5	5	6	8	9	9	11	10	10	13	14	14	16	15	15	18
$\alpha_{r_2}$	3	1	3	5	5	4	6	9	8	9	10	10	11	14	13	14	15	15	16	18
$\alpha_{r_3}$	3	3	1	5	4	5	6	9	9	8	10	11	10	14	14	13	15	16	16	18
$\alpha_{r_4}$	4	5	5	1	3	3	6	11	10	10	8	9	9	16	15	15	13	14	14	18
$\alpha_{r_5}$	5	5	4	3	1	3	6	10	10	11	9	8	9	15	15	16	14	13	14	18
$\alpha_{r_6}$	5	4	5	3	3	1	6	10	11	10	9	9	8	15	16	15	14	14	13	18
$\alpha_R$	7	7	7	7	7	7	2	12	12	12	12	12	12	17	17	17	17	17	17	19

\*  $\alpha_j$  = polarizabilidad del enlace j ;  $q_j$  = coordenada interna j'.

Tabla LVII. Matriz L de vectores propios vibracionales\* del  
ETANO D<sub>0</sub>. Simetría D<sub>3d</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

Modo	Especie	$\Lambda_{1g}$			$\Lambda_{2u}$			$E_g(x)$		
		$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$	$v_5$	$v_6$	$v_{10}$	$v_{11}$	$v_{12}$
1	g	2713.59	1455.84	1000.23	288.59	2913.02	1390.99	2987.14	1475.28	1201.94
2	g	0.76144	0.00384	0.01614	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	g	-0.09196	1.63220	-0.04343	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	g	40.05163	0.14385	0.27609	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	g	0.0	0.0	0.0	1.82217	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.78365	0.00192	0.0	0.0	0.0
7	g	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.08316	1.09440	0.0	0.0	0.0
8	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.81493	0.00813	0.01129
9	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.09933	1.00632	-0.35809
10	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.15358	0.34551	0.71700
11	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	g	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

(continúa)

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

Tabla LVII. Continuación.

Especie + Modo	E <sub>g</sub> (y)			E <sub>u</sub> (x)			E <sub>u</sub> (y)		
	v <sub>10</sub>	v <sub>11</sub>	v <sub>12</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub>
	2967.14	1415.28	1201.74	2998.12	1484.72	822.61	2998.13	1414.72	822.61
1	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	C.C	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	C.(145)	C.(C119	C.01129	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	C.C7933	1.65432	-C.35809	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	-C.15398	0.34551	C.73700	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	C.C	C.C	C.0	C.81499	-0.00362	-0.00868	0.0	0.0	0.0
14	0.0	C.C	C.0	0.16877	1.14160	-0.15798	0.0	0.0	0.0
15	0.0	C.C	C.0	-3.01817	0.28251	0.64703	0.0	0.0	0.0
16	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.81499	-0.00362	-0.00868
17	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.10877	1.14160	-0.15798
18	C.C	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	-0.01819	0.28251	0.64703

TABLA LVIII. Matriz L de vectores propios vibracionales\* del  
ETANO D<sub>1</sub>. Simetría C<sub>2</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> -1/2.

Especie +		A'									
Modo	v <sub>10a</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>7a</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>11a</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>12a</sub>		
	2184.65	2936.71	2913.31	2177.33	1480.74	1456.53	1398.74	1304.42	1123.23		
1	0.00417	0.43324	0.45073	-0.25531	0.00435	-0.00150	0.00405	0.31292	0.00142		
2	-0.01055	-0.04374	-0.05809	0.04440	-0.05807	0.37911	0.79591	0.53541	0.17459		
3	-0.00014	-0.02195	-0.04129	0.03983	-0.00837	0.04456	0.10632	0.09110	0.09993		
4	0.00804	0.02435	-0.05717	-0.25747	0.03451	-0.00195	-0.00016	0.01087	-0.00339		
5	-0.01076	-0.04192	0.05446	0.16184	-0.04826	0.29938	-0.74485	0.64529	0.20436		
6	0.00881	-0.04247	0.00425	-0.33366	0.01037	0.00211	0.00140	0.01649	-0.01481		
7	0.00010	-0.005814	0.00383	-0.09442	0.56321	0.87985	-0.06933	-0.24629	0.15971		
8	-0.00843	0.00876	-0.00334	0.13957	0.17422	0.21840	-0.00178	0.25020	-0.61710		
9	-0.00305	-0.02825	0.00246	-0.32125	0.00905	-0.00431	0.00151	0.01182	-0.00754		
10	-0.00649	-0.02245	0.00084	-0.11230	-0.07589	0.49759	-0.05060	-0.24852	-0.14900		
11	0.01057	0.00474	0.00039	0.00836	-0.23791	0.09125	-0.00255	0.05600	0.17704		
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		

(continua)

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

TABLA LVIII. Continuación.

Especie - Modo -	A'		A''							
	v <sub>3</sub>	v <sub>9a</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>	
	143.84	114.72	2568.12	2567.13	1479.90	1315.49	1163.02	805.62	270.80	
1	0.01937	C.CC268	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
2	-0.05661	-C.C148C	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
3	C.25259	C.C156E	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
4	C.CC101	C.CC119	C.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
5	-C.05475	-C.C134E	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6	C.CC584	C.CC324	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
7	-C.CC843	C.C1274	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
8	C.10874	0.10195	C.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	
9	3.03429	-C.CC537	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
10	C.C6405	-0.08465	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11	-0.15533	C.C1426	C.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12	3.0	0.0	-C.CC004	-0.00059	0.00711	0.24393	0.21273	-0.15192	1.70761	
13	0.0	0.0	-C.CC001	0.81493	-0.00572	0.00947	-0.00838	0.33009	0.0	
14	0.0	0.0	C.CC004	0.09975	-0.77723	0.48515	C.55073	-0.33179	-0.00707	
15	3.0	0.0	C.0	-3.15356	-0.23977	0.51526	-0.58261	0.11165	0.00037	
16	0.0	0.0	C.C1499	0.00001	-0.30259	-0.00305	-0.00180	-0.33832	-0.00003	
17	0.0	0.0	C.10880	0.00043	0.83680	0.43510	0.22553	-0.17656	-0.00745	
18	0.0	0.0	-0.C1919	0.00003	0.20166	0.23421	0.13654	0.19991	0.00385	

TABLA LIX. Matriz L de vectores propios vibracionales del  
 Etano 1,1-D<sub>2</sub>. Simetría C<sub>2v</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

Especie	Modo	A'											
		v <sub>10a</sub>	v <sub>7a</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>11a</sub>	v <sub>12a</sub>			
		2555.84	2555.39	2513.29	2135.90	1479.33	1398.88	1311.93	1128.97	1081.85			
1	S 1	-C.12779	-C.27362	-C.55404	-0.34018	-0.00381	-0.00440	0.01187	0.30811	-0.01515			
2	1	0.01476	0.02441	C.65891	0.06718	-0.02001	-0.81295	0.45562	0.29506	-0.16864			
3	3	C.00700	C.01981	C.64153	0.05582	-C.00035	-0.10839	0.07453	0.14492	-0.10780			
4	4	-0.12743	-0.27032	C.55408	-C.34321	-0.30392	-0.00016	0.01031	0.00135	-0.00985			
5	5	0.01447	C.02557	-C.05566	0.05337	-C.01918	0.73022	0.55542	0.34033	-0.19647			
6	6	0.30954	-C.66454	C.00219	0.22294	C.00820	0.00132	-0.01464	0.30777	0.00783			
7	7	C.03748	-C.68220	C.00053	0.05469	0.70383	0.00841	-0.17010	-0.17491	-0.58531			
8	8	-C.05423	C.12546	C.00005	-0.10144	0.23120	0.01894	-0.47555	0.54617	0.14692			
9	9	-0.73009	-0.18707	C.00118	0.21532	0.00516	0.00079	-0.00350	0.30171	0.00893			
10	10	-C.05729	-0.02488	C.00042	0.04622	-0.80227	0.01773	-0.36932	0.39490	-0.43615			
11	11	C.01733	C.03375	C.00041	-0.35814	-0.20369	0.01145	-0.19476	-0.15235	-0.23904			
12	12	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
13	13	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
14	14	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
15	15	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
16	16	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
17	17	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
18	18	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			

(continua)

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

TABLA LIX. Continuación.

Especie + Modo +	A'		A"						
	v <sub>3</sub>	v <sub>9a</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>
1	-C.01845	-0.00338	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	C.16267	C.08917	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	-C.21055	-0.02215	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	-0.00275	-0.00150	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	C.15859	C.08735	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	C.20366	C.00205	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	C.12103	-0.05287	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	C.05602	C.07401	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	C.00393	-0.00300	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	C.18109	-C.16037	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	-C.12721	C.24042	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	C.0	C.0	-C.00030	0.00917	C.01879	-0.11772	-0.00066	0.26377	-1.63104
13	C.0	C.0	-C.43666	-0.43564	0.01190	-0.01094	0.02228	0.20457	0.00008
14	C.0	C.0	-C.07083	-0.11240	0.74666	0.78278	-0.17061	0.20905	-0.00568
15	0.0	0.0	C.10230	0.14878	0.20330	0.03600	0.68370	0.11925	0.00043
16	C.0	C.0	C.36280	-0.41624	0.00950	-0.01315	0.01462	-0.20403	0.00005
17	C.0	C.0	C.07651	-0.13255	-0.24308	0.67107	0.16099	-0.08144	-0.00588
18	0.0	0.0	-C.01651	0.00844	-0.21834	0.07756	-0.21040	0.22588	0.02114



TABLA LX. Matriz L de vectores propios de vibración del  
ETANOL,  $2-O_2$ . Simetría  $C_{2h}$ . Unidades :  $10^{12} \cdot g$ .

Modo	Especie	$A_g$				$B_g$			
		$v_1$	$v_{10a}$	$v_{11a}$	$v_2$	$v_{12a}$	$v_3$	$v_{10b}$	$v_{11b}$
1	2932.09	2175.55	1452.81	1316.80	1064.23	905.42	2987.13	1329.45	1130.51
2	0.62165	-0.35116	-0.00022	0.02089	0.00843	0.01848	0.0	0.0	0.0
3	-0.06194	0.10228	-0.53562	0.80992	0.17635	-0.22809	0.0	0.0	0.0
4	-0.06581	0.05625	-0.06240	0.13016	0.21833	0.16311	0.0	0.0	0.0
5	-0.45603	-0.48710	-0.00417	0.02564	-0.01447	0.01642	0.0	0.0	0.0
6	-0.00324	-0.13547	-0.49336	-0.51105	0.04927	0.00134	0.0	0.0	0.0
7	0.05432	0.16492	-0.22257	0.24549	-0.49805	0.34833	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.81493	0.01195	0.00693
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.10058	0.71623	-0.66952
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.15354	0.43578	0.50827
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LX. Continuación.

Especie *	A <sub>u</sub>				B <sub>u</sub>			
	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>7a</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>9a</sub>
Modo *	2043.13	1253.00	192.78	251.25	2944.47	2178.31	1463.03	1251.88
								658.56
1	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	C.0007	0.42867	-C.28547	1.58161	0.0	0.0	0.0	0.0
11	-C.81500	-C.00485	-C.00804	-0.00010	0.0	0.0	0.0	0.0
12	-C.10454	C.52277	-C.22703	-0.01388	0.0	0.0	0.0	0.0
13	0.01417	C.31400	C.56874	0.00704	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	C.0	C.0	0.0	0.6153	-0.36818	-0.00862	-0.01054
15	C.0	C.0	C.0	0.0	-0.06306	0.07564	0.42405	-0.01715
16	0.0	C.0	C.0	0.0	-0.50381	-0.45952	-0.01489	-0.00953
17	C.0	C.0	C.0	0.0	-C.06947	-0.15223	1.05323	0.39686
18	0.0	C.0	C.0	0.0	0.01314	C.02163	0.21603	-0.13345
								0.51945

TABLA LXI. Matriz L de vectores propios vibracionales del  
ETANO 1,2-D<sub>2</sub>. Simetría C<sub>2v</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

Especie	Modo	$\nu_7$	$\nu_1$	$\nu_{10a}$	$\nu_{11a}$	$\nu_{8b}$	$\nu_2$	$\nu_{12a}$	$\nu_3$	$\nu_{9b}$
	2376.83	2936.80	2180.82	1622.29	1329.81	1290.70	1118.52	976.24	669.85	
1	0.13794	-C.62201	C.36385	0.00557	-0.01461	0.01179	0.00171	0.01985	0.00337	
2	-C.01709	C.62230	-C.08706	-0.47194	-0.51326	0.70605	0.14264	-0.11416	-0.10253	
3	-Q.00988	C.61418	-C.05637	-0.05647	-0.07747	0.13180	0.08449	0.24673	0.02392	
4	-C.00079	-C.00032	-C.00187	0.01092	-0.25424	-0.23815	0.32353	-0.07272	0.12234	
5	-C.62750	-C.40485	-C.23764	-0.00169	0.01733	-C.00031	0.00980	-0.00481	-0.00209	
6	-0.07755	-C.00072	-C.00754	0.49274	0.37401	0.44085	-0.49315	0.05008	-0.02980	
7	0.11565	0.07641	C.10074	0.11521	0.50079	0.19875	0.54734	-0.39007	-0.06502	
8	-0.49975	C.32825	0.37637	0.01007	-0.01514	0.00494	-0.00363	0.00439	-0.00471	
9	-0.06469	0.04542	C.13409	-0.90155	0.54940	-0.03848	-0.24450	0.09794	-0.07990	
10	C.01389	-C.00622	-C.01322	-0.18940	0.11171	0.19501	0.02910	-0.17271	0.50833	
11	C.C	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12	0.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14	C.C	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
15	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
17	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18	0.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

a/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LXI. Continuación.

Especie + A		B									
Modo -	V <sub>4</sub>	V <sub>10b</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>7a</sub>	V <sub>8a</sub>	V <sub>11b</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>12b</sub>	V <sub>9a</sub>		
	212.08	2551.42	2134.40	2173.79	1453.38	1316.14	1280.12	1045.48	744.90		
1	0.00001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
2	-0.00048	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
3	0.00005	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
4	-1.58774	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
6	-0.01130	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
7	0.00123	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
8	-0.00706	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
9	-0.00683	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
10	0.00458	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
11	0.0	-0.09710	0.41329	0.34135	-0.00292	-0.01526	0.00643	-0.00681	-0.00143		
12	0.0	0.01112	-0.05930	-0.09141	0.48354	-0.03449	0.54565	0.29439	0.08669		
13	0.0	-0.33615	-0.48934	0.40580	0.00046	-0.02270	0.00504	-0.01731	-0.00333		
14	0.0	-0.04165	-0.06220	0.11902	0.86335	0.04986	-0.44613	0.16339	-0.04319		
15	0.0	0.05575	0.09222	-0.16715	0.18817	-0.36661	-0.02039	-0.58577	-0.09940		
16	0.0	-0.13684	0.14330	-0.22552	0.00341	0.01150	0.07029	0.00675	-0.00638		
17	0.0	-0.09818	0.02053	-0.07823	-0.53308	-0.66022	-0.46394	0.24057	-0.13789		
18	0.0	0.01772	-0.00233	0.00450	-0.11046	-0.18377	-0.28651	-0.12446	0.55986		

TABLA LXII. Matriz L de vectores propios vibratoriales\* del  
ETANO 1,1,1-D<sub>3</sub>. Simetría C<sub>3v</sub>. Unidades : 10<sup>-2</sup>. g<sup>-1/2</sup>.

Especie	A <sub>1</sub>			A <sub>2</sub>			E(x)		
	v <sub>1</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>10</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>
Modo	2013.23	2016.62	1308.67	1126.25	907.39	249.96	2982.71	2220.05	1478.47
1	C.19510	0.19415	C.00451	0.02587	-0.01508	0.0	0.0	0.0	0.0
2	-C.05450	-0.10034	C.79181	0.48926	0.27919	0.0	0.0	0.0	0.0
3	-0.64162	C.06400	C.10551	0.22029	-C.18536	0.0	0.0	0.0	0.0
4	-C.95303	C.13447	C.00031	0.01594	-0.00300	0.0	0.0	0.0	0.0
5	C.05507	-C.05501	-C.15407	0.15120	0.25546	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.57825	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.56966	-0.43573	-0.01133
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.07111	-0.10294	-0.77842
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.10230	0.15886	-0.20443
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.55280	-0.41835	-0.00886
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.07624	-0.12293	0.81427
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01651	0.00879	0.21596
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\*/ Campo de fuerzas de ref.18.

(continua)

TABLA LXII. Continuación.

Especie + Modo +	E(x)			E(y)						
	v <sub>12</sub>	v <sub>11</sub>	v <sub>9</sub>	v <sub>10</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>12</sub>	v <sub>11</sub>	v <sub>9</sub>	
1	1114.29	1062.73	677.38	2592.71	2220.05	1478.48	1114.29	1062.73	677.38	
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

TABLA LXIII. Matriz L de vectores propios vibracionales\* del  
 ETANO 1,1,2-D<sub>3</sub>. Simetría C<sub>2v</sub>. Unidades: 10<sup>-3</sup> g<sup>-1/2</sup>

Especie		A'										
Modo		V <sub>7a</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>10a</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>8a</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>11a</sub>	V <sub>12a</sub>		
		2954.18	2934.10	2177.78	2135.42	1457.68	1316.72	1289.55	1036.01	1011.36		
1	0.41423	-0.32566	-C.23474	0.31244	0.00507	0.00311	-0.01638	0.01786	0.00209			
2	-0.04445	0.03487	C.65767	-0.07586	-0.33720	0.07375	-0.89289	0.22517	0.00070			
3	-C.60700	C.62400	C.64573	-0.05116	-0.04141	C.01089	-0.15807	0.14382	0.03390			
4	0.15133	C.55736	C.21923	0.36636	-0.30095	-0.01730	-0.00222	0.00790	-0.00784			
5	-0.01369	-0.04794	-C.05719	-0.09442	0.33754	-0.76971	0.01987	0.12510	0.12545			
6	0.35155	C.49165	-C.70560	-0.25480	-0.00034	0.02404	0.00140	-0.00210	0.01651			
7	0.04451	C.66175	-C.06156	-0.06770	-0.70847	-0.06329	0.42913	0.50400	-0.23379			
8	-0.06457	-C.09115	C.12322	C.11123	-0.13289	0.41340	0.13053	0.07090	0.54580			
9	0.57100	-C.19056	C.34536	-0.13187	-0.00837	-0.00944	0.03642	-0.00987	-0.30307			
10	0.07730	-0.02421	C.11465	-0.05339	0.73800	0.45235	-0.01145	0.42211	-C.19903			
11	-C.01434	0.00472	-C.01202	0.01040	0.15716	0.11846	0.21833	0.16542	0.00262			
12	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
13	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
14	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
15	C.C	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
16	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
17	C.C	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
18	C.C	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LXIII. Continuación.

Especie + Modo	A'		A''									
	v <sub>3</sub>	v <sub>9a</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>			
	547.20	657.19	2582.71	2220.31	1315.20	1291.83	1075.87	676.69	239.05			
1	-0.01724	-C.CC361	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	0.18457	C.1129C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
3	-C.211d4	-C.C2354	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
4	-0.00139	-C.CC004	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
5	C.11509	C.CC244	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
6	0.00177	-C.CC101	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
7	C.12369	-C.C4566	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
8	C.C5117	-C.C2781	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
9	C.C0576	-C.C0467	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
10	C.11764	-C.10507	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
11	-0.11635	C.4290	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
12	0.0	0.0	-C.00072	0.00744	0.06594	0.41485	0.27162	-0.06342	1.50654			
13	C.0	0.0	-C.46946	-0.43564	0.01883	-0.00463	0.31926	0.00429	-0.00006			
14	C.0	0.0	-C.C7128	-C.11445	-C.15794	-C.93915	-0.12409	0.11156	0.01141			
15	C.0	C.0	C.13229	C.16865	0.22221	-0.31244	0.63453	0.10905	-0.00077			
16	C.0	0.0	C.3F260	-0.41824	C.01809	-0.00042	0.01194	-0.00412	-0.00010			
17	C.0	C.0	C.C7456	-0.13008	-0.95436	C.C0030	0.27197	-0.10413	-0.00108			
18	0.0	0.0	-C.01649	0.00865	-0.25307	0.16741	-0.11485	0.51744	0.00228			



TABLA LXIV. Matriz L de vectores propios de vibración del  
ETANO 1,1,2,2-D<sub>2</sub>. Simetría C<sub>2v</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

Especie	A									
Modo	V <sub>10a</sub>	V <sub>7a</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>7b</sub>	V <sub>10a</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>8a</sub>	V <sub>8b</sub>	V <sub>2</sub>	
1	-0.10541	-C.18873	-C.48672	0.02875	0.26732	-0.32848	0.00136	0.01739	-0.00835	
2	0.01200	C.1130	C.4941	0.00030	-0.07345	0.08805	-0.35031	0.58492	-0.37647	
3	0.00747	0.01363	C.03515	-0.00403	-0.04194	0.05404	-0.04102	0.08754	-0.04405	
4	-C.00015	C.00034	C.00024	0.01005	-0.00036	-0.00097	-0.01612	-0.18528	-0.35152	
5	-0.11283	-0.35139	C.37226	-0.02642	-0.24204	-0.35448	-0.00500	0.00421	0.00279	
6	0.01504	0.03447	-C.03726	-0.00238	0.05348	C.08160	0.32048	0.13264	0.10547	
7	C.28658	-C.59933	-C.28568	-0.01863	-0.17476	0.21537	0.00059	-0.01926	0.00416	
8	0.01292	-0.07505	-0.03615	-0.00388	-0.05201	0.05492	0.35891	-0.37420	-0.20116	
9	-0.04860	0.11301	C.05495	0.01056	0.07042	-0.09619	0.08276	-0.51478	0.02100	
10	C.25012	-0.17278	C.28322	-0.40357	0.32212	0.01264	-0.00290	0.00104	-0.01868	
11	0.03127	-0.02182	C.03663	-0.10780	0.09807	0.00259	-0.58465	-0.14042	0.62914	
12	-C.04449	0.03228	-C.05293	0.15100	-0.12458	-C.00837	-0.12009	-0.06198	-0.09675	
13	-C.55971	-C.26731	C.10769	0.01645	0.15106	0.22243	0.00456	-0.00258	-0.00332	
14	-C.08806	-C.03714	0.01491	0.00372	0.05059	0.06805	-0.36527	0.02062	0.36078	
15	C.01551	0.00604	-C.00249	-0.00357	-0.00580	-0.01020	-0.07522	-0.00163	0.12488	
16	-0.25587	C.17886	-C.29015	-0.44694	-0.24320	-0.01287	-0.01034	-0.01083	-0.00935	
17	-0.03175	0.02358	-C.03463	-0.13631	-0.07990	-0.00270	0.66693	0.40241	0.56199	
18	C.00697	-0.00365	C.00836	0.01333	0.01403	0.00387	0.14179	0.08150	0.14046	

(continua)

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

TABLA LXIV. Continuación.

Especie *	A										
	v <sub>6</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>11a</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>12a</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>9a</sub>	v <sub>4</sub>		
Modo *	1300.59	1277.12	1111.09	1072.55	1017.96	900.23	721.66	636.02	236.49		
1	-0.00731	-0.00026	-0.01363	0.01035	-0.00266	0.01806	-0.00223	-0.00113	-0.00001		
2	-0.00068	-0.00253	-0.02676	0.00699	0.00399	-0.02734	0.05861	0.03772	0.00036		
3	-0.00932	-0.01097	-0.018207	0.009284	-0.10997	0.16564	-0.01578	-0.00808	-0.00005		
4	0.00308	-0.11041	0.16971	0.13786	-0.04382	0.03076	0.13206	0.09404	-1.50230		
5	0.00790	-0.00650	-0.00504	0.00812	-0.00097	-0.00010	-0.00117	0.00007	0.0		
6	0.44618	-0.66104	-0.32746	0.08405	0.22683	-0.04566	0.09084	-0.04860	0.00005		
7	0.0	0.00075	-0.00375	-0.00808	-0.00370	-0.00790	0.00139	0.00071	0.0		
8	-0.37239	-0.02343	0.02398	0.64240	0.18031	-0.02772	-0.02656	0.01897	0.00527		
9	-0.13880	0.01484	-0.42845	-0.23325	-0.09534	-0.17950	0.04621	0.02235	-0.00049		
10	-0.00090	0.00475	-0.00066	-0.00785	0.01895	0.01215	0.00195	0.00163	0.00007		
11	-0.37744	-0.42341	0.03121	0.11087	-0.07073	0.00496	0.02040	0.00240	-0.00211		
12	-0.22947	0.00186	-0.02552	-0.23901	0.50514	0.24559	0.05396	0.03426	0.00004		
13	-0.00562	-0.00074	0.00284	-0.00731	0.00146	-0.00074	-0.00600	0.00149	-0.00004		
14	0.34467	0.48392	-0.32425	0.25194	0.26629	-0.06475	-0.17144	0.01943	-0.00576		
15	0.07720	0.31171	-0.00654	0.13705	-0.02816	0.05289	0.51858	-0.12239	0.00297		
16	0.00782	-0.00113	-0.03062	-0.00450	0.00622	-0.00128	-0.00072	-0.00437	0.00002		
17	-0.40455	0.19956	-0.06885	-0.10181	0.04837	-0.02606	-0.03743	-0.06332	-0.00864		
18	0.00013	0.01020	-0.00402	0.04458	-0.06594	0.05556	0.12410	0.48548	0.00443		

TABLA LXV. Matriz L de vectores propios de vibración del  
 ETANO 1,1,1,2- $D_4$ . Simetría  $C_{2v}$ . Unidades:  $10^{12} \text{ g}^{-1/2}$ .

Especie *		A'									
Modo	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$	$\nu_{10}$	$\nu_{11}$
	2936.72	2220.17	2176.52	2096.24	1537.37	1301.83	1123.87	1052.75	990.55		
1	0.43330	-0.02331	-0.27041	-0.38424	0.03266	0.01605	-0.02581	0.00054	-0.00016		
2	-0.06440	-0.00072	0.07123	0.09921	-0.34025	0.65122	-0.47946	0.00248	0.03667		
3	-0.03218	0.00445	0.04236	0.06629	-0.04057	0.11170	-0.21556	0.00020	-0.06346		
4	0.43337	-0.03031	-0.27790	0.40832	0.03379	0.00742	0.01510	0.00038	0.00285		
5	-0.04274	-0.00339	0.05315	-0.03640	-0.33040	0.57185	0.55178	-0.30741	-0.31430		
6	-0.34324	0.39302	-0.37136	0.01335	-0.00273	0.01892	0.00349	-0.00540	0.02299		
7	-0.04524	0.09631	-0.11273	0.00344	-0.75877	-0.32571	-0.03382	0.60997	-0.07642		
8	0.05571	-0.14122	0.14354	-0.00726	-0.11038	0.18432	0.12511	0.07562	0.56699		
9	-0.13777	-0.45637	-0.28039	0.01299	0.01139	0.00716	-0.00332	0.00979	-0.00563		
10	-0.04353	-0.12873	-0.05140	0.00343	-0.74099	-0.33138	-0.03004	-0.56306	0.02069		
11	0.01047	0.01792	0.01607	-0.00214	-0.16167	0.08101	0.03977	-0.12301	0.05205		
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LXV. Cont (continuación).

Especie -	A'		A''									
	v <sub>3</sub>	v <sub>9a</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>			
Modo -	455.17	421.16	2482.70	2220.03	1302.34	1081.20	1060.72	658.78	229.22			
1	0.01735	C.C0145	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	-C.20211	-C.C0555	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
3	C.14954	C.C1092	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
4	-C.03713	-C.C0306	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
5	C.14684	-C.C3415	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
6	0.01354	-C.CC161	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
7	-C.01114	C.C2594	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
8	C.15012	-C.C2554	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
9	C.CC154	-0.CC416	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
10	C.03226	-C.C8205	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
11	-C.C5417	0.44510	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
12	0.0	C.C	C.00042	-0.10170	-0.24330	-0.13043	-0.07528	0.12051	1.44536			
13	C.C	0.0	-C.56366	0.43575	-0.01605	0.01684	0.01113	0.00455	-0.00001			
14	C.0	C.0	-0.07156	0.10534	-0.57315	-0.14439	-0.68988	0.00508	-0.00587			
15	C.C	C.0	C.10229	-0.16373	-0.37872	0.59924	0.10140	0.10708	0.00037			
16	C.C	C.C	-C.59280	-0.41835	0.01253	-0.00902	-0.01203	0.00369	-0.00005			
17	0.0	0.0	-C.C7469	-0.12051	-0.61196	-0.42934	0.44944	0.12584	-0.00634			
18	C.0	C.C	C.C1649	0.00900	-0.30032	0.08117	0.14260	-0.50828	0.00405			

TABLA LXVI. Matriz L de vectores propios de vibración del  
ESTANO 1,1,2,2-D<sub>4</sub>. Simetría C<sub>2h</sub>. Unidades 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

Especie	A <sub>g</sub>					B <sub>g</sub>				
	v <sub>10a</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>11a</sub>	v <sub>12a</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>12b</sub>	
Módulo	2555.72	2134.21	1332.18	1120.98	1036.72	872.78	2213.21	1294.74	961.77	
1	C.41557	-C.41567	-C.02281	-0.02113	0.00491	-0.01921	0.0	0.0	0.0	0.0
2	-C.04053	0.13348	-C.13645	-0.46986	0.02119	0.30432	0.0	0.0	0.0	0.0
3	C.02113	C.07884	-0.10886	-0.22916	-0.04297	-0.16425	0.0	0.0	0.0	0.0
4	C.48206	0.11446	C.02265	0.00012	-C.01026	0.00919	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.06425	C.03287	C.35899	-0.31432	0.72363	0.03477	0.0	0.0	0.0	0.0
6	-C.12308	-C.13715	C.52484	-0.37552	-0.32213	0.21954	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	C.0	0.40303	-0.01497	3.02976	0.0
8	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.16958	1.33158	-0.03648	0.0
9	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	-0.21872	0.03954	0.62951	0.0
10	0.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	C.0	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continúa)

TABLA LXVI. Continuación.

Especie	A <sub>u</sub>				B <sub>u</sub>					
	v <sub>7b</sub>	v <sub>8b</sub>	v <sub>9b</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>7a</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>9a</sub>	
Modo	2224.33	1316.04	605.50	224.52	2972.58	2132.92	1248.12	1071.83	691.89	
1	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
2	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
3	C.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
4	C.0	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
5	C.0	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
7	C.C	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
8	C.0	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
10	-0.01395	-0.44292	C.12737	-1.41483	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11	0.60549	-0.02047	-C.00417	0.00007	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12	C.17453	1.02337	-C.05826	-0.01012	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13	-C.02752	C.12515	C.46838	0.00488	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14	C.C	0.C	C.0	0.0	0.62183	-0.48487	-0.00519	0.01131	-0.00895	
15	C.C	C.C	C.0	0.0	-0.04337	0.10674	-0.77664	0.49724	0.11304	
16	C.0	0.C	0.0	0.0	0.88650	0.30566	-0.00250	-0.00825	-0.00406	
17	0.C	0.0	0.0	0.0	0.09294	0.09096	0.51604	0.67113	-0.18138	
18	0.0	0.C	0.0	0.0	-0.01659	-0.01633	0.36600	0.12691	0.51602	

TABLA LXVII. Matriz L de vectores propios vibracionales\* del  
 STAMO 1,1,2,2-D<sub>4</sub>. Simetría C<sub>2v</sub>. Unidades: 10<sup>12</sup> g<sup>-1/2</sup>.

A										
Especie	ν <sub>10a</sub>	ν <sub>7b</sub>	ν <sub>1</sub>	ν <sub>2</sub>	ν <sub>8b</sub>	ν <sub>11a</sub>	ν <sub>12a</sub>	ν <sub>3</sub>	ν <sub>9b</sub>	
Modo	3547.16	2216.84	2140.13	1301.64	1209.98	1108.75	1005.36	896.84	853.29	
1	0.42418	-0.02134	0.48329	-0.00723	0.01521	-0.02412	-0.00220	-0.01753	-0.00320	
2	-0.04458	-0.00548	-0.12298	-0.39241	0.69959	-0.37148	0.02391	0.25971	0.09944	
3	-0.03047	0.00283	-0.07887	-0.04826	0.12785	-0.18637	-0.09614	-0.16655	-0.02233	
4	0.00032	0.01246	-0.00012	0.38355	0.22864	0.02004	-0.01819	0.01411	-0.05706	
5	-0.033649	0.02123	0.17204	-0.01948	0.00702	0.00235	0.02175	-0.01309	0.00207	
6	-0.04251	0.14313	0.04833	0.64977	0.62843	0.33715	-0.23042	-0.04571	0.03727	
7	0.04060	-0.19300	-0.06869	-0.09546	0.22283	0.17366	0.52007	-0.27235	0.04598	
8	0.55657	0.30424	-0.25740	-0.00961	-0.00351	0.01302	0.00603	0.00164	-0.00439	
9	0.08029	0.09379	0.65320	-0.04925	-0.04925	-0.51025	0.32991	0.11470	-0.12662	
10	-0.01618	-0.00450	0.01421	0.20822	-0.21867	-0.18871	-0.03204	-0.09298	0.48862	
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LXVII. Continuación.

Especie + A		B									
v <sub>4</sub>		v <sub>7a</sub>	v <sub>10b</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>11b</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>3a</sub>		
Modo	224.53	2556.13	2223.38	2131.33	1315.94	1302.22	1059.11	1011.02	622.71		
1	-C.00001	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
2	0.00026	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
3	-C.00004	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
4	1.41752	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
5	C.00011	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
6	-C.00045	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
7	C.00031	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
8	0.00004	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
9	-0.00119	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
10	0.00106	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
11	0.0	0.42610	0.01679	0.48261	0.00957	-0.01168	0.00986	-0.00669	-0.00004		
12	0.0	-0.03577	C.0707	-0.11822	0.48766	-0.54320	0.45400	0.14712	-0.03702		
13	0.0	0.58601	C.0198	-0.27677	-0.02053	0.01053	-0.00312	0.01661	0.00192		
14	C.0	0.07457	C.08022	-0.07371	0.12967	0.59201	0.62040	-0.28035	0.03501		
15	C.0	-0.10046	-C.11674	0.12131	-0.30923	0.36221	0.06245	0.56112	0.04427		
16	0.0	-C.34790	C.12305	0.14336	-0.01729	-0.00703	0.00435	0.00544	-0.00423		
17	0.0	-0.04677	C.15554	0.03963	0.80035	0.46402	-0.32066	0.13456	-0.08135		
18	0.0	C.01061	-0.01982	-0.01280	0.20487	-0.06029	-0.07190	-0.00525	0.49162		



TABLA LXVIII. Matriz L de vectores propios de vibración del  
ETANO D<sub>3</sub>. Simetría C<sub>3v</sub>. Unidades : 10<sup>-12</sup> -1/2.

Especie +		A'										
Modo +	v <sub>7a</sub>	v <sub>10a</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>11a</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>12a</sub>			
1	2461.67	2219.94	2136.18	2095.76	1300.12	1139.55	1072.31	1056.44	1006.82			
2	0.30111	-0.01623	-0.38455	-0.33147	-0.01469	-0.03093	-0.00086	-0.00145	0.00190			
3	-0.03096	-0.00470	0.10253	0.09182	-0.57702	-0.57712	0.00462	-0.01112	0.02322			
4	0.02172	0.00213	0.00453	0.04067	-0.09926	-0.23072	0.01082	-0.01002	-0.04552			
5	0.30013	-0.01453	-0.29108	0.43602	-0.00499	0.00864	-0.00913	-0.00673	0.00294			
6	-0.02475	-0.00541	0.00801	-0.10144	-0.50575	0.31751	-0.40754	-0.40211	-0.29669			
7	0.47420	-0.42564	0.23171	-0.02677	0.02051	-0.00259	-0.00071	0.00374	-0.02000			
8	0.05119	-0.10573	0.06364	-0.00693	0.27290	-0.15922	0.09552	-0.70850	0.34152			
9	-0.06731	0.16120	-0.09668	0.01330	0.36618	-0.16809	0.07059	-0.12335	-0.51996			
10	0.46553	0.42795	0.20394	-0.02535	-0.00577	0.00864	0.00992	-0.00207	0.00751			
11	0.06180	0.11595	0.05808	-0.00673	0.32399	-0.23064	-0.71620	0.11641	0.14284			
12	-0.01410	-0.01302	-0.01454	0.00319	0.25655	-0.10151	-0.13896	0.01611	-0.03107			
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			

// Campo de fuerzas de ref. 18. (continua)

\*/ Campo de fuerzas de ref. 18.

(continua)

TABLA LXVIII. Continuación.

Especie + Modo +	A'		A''						
	V <sub>3</sub>	V <sub>9a</sub>	V <sub>10b</sub>	V <sub>7b</sub>	V <sub>11b</sub>	V <sub>8b</sub>	V <sub>12b</sub>	V <sub>9b</sub>	V <sub>6</sub>
	435.48	633.14	2226.16	2213.08	1305.64	1062.56	961.08	599.41	216.72
1	-C.01808	-C.00166	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
2	0.32374	C.05464	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
3	-C.16332	-0.01170	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
4	-0.00033	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
5	-0.07092	0.03684	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
6	0.00770	-C.02600	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
7	0.02186	-0.01635	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
8	C.15807	-0.05232	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
9	0.00066	-0.00394	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
10	0.05644	-0.12532	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
11	-0.05157	C.04461	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
12	0.0	0.0	-C.00701	-0.00590	0.31391	-0.01734	0.01196	-0.06279	-1.35458
13	C.0	C.0	C.00632	0.60395	0.01034	-0.00530	0.03011	0.00029	0.00005
14	0.0	0.0	C.00894	0.16332	-0.70331	0.61842	-0.07471	-0.02195	-0.80464
15	0.0	0.0	-C.00225	-0.21876	-0.02352	0.06867	0.62228	0.00074	0.00010
16	C.0	0.0	C.00454	-0.00647	0.01487	0.00994	-0.00063	0.00382	0.00084
17	C.0	C.0	C.16927	0.00447	-0.75257	-0.35447	0.03483	0.37886	-0.80489
18	C.0	C.0	-C.02818	0.00053	-0.00333	-0.12155	0.01054	-0.47815	0.00233

TABLA LXIX. Matriz L de vectores propios vibracionales\* del  
 ETANO D<sub>6</sub>. Simetría D<sub>3d</sub>. Unidades: 10<sup>-12</sup> g<sup>-1/2</sup>

Modo	A <sub>1g</sub>			A <sub>2u</sub>			E <sub>g</sub> (x)		
	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>10</sub>	v <sub>11</sub>	v <sub>12</sub>
210263	1154.20	644.82	204.14	2090.23	1063.03	2212.97	1051.06	960.22	
1	C.36020	C.13864	C.01209	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	-C.14942	C.14885	-C.36025	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	C.05558	0.25234	C.15955	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	C.0	C.C	C.0	1.28876	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	C.C	C.C	C.0	0.0	0.56166	0.01385	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.C	0.0	0.0	-0.12867	0.83432	0.0	0.0	0.0
7	C.0	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.80404	-0.77647	0.03051
8	C.0	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.15718	0.82836	-0.12128
9	C.0	0.C	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.21883	0.10391	0.61781
10	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	C.0	0.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	C.C	C.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	C.C	0.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	C.0	0.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	C.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.C	0.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	C.C	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\*/ Campo de fuerzas de referencia 18.

(continua)

**TABLA LXIX. Continuación**

Especie ~	E <sub>g</sub> (y)			E <sub>u</sub> (x)			E <sub>u</sub> (y)		
	v <sub>10</sub>	v <sub>11</sub>	v <sub>12</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub>	v <sub>7</sub>	v <sub>8</sub>	v <sub>9</sub>
Modelo ~	2212.97	1051.06	560.22	2226.00	1076.93	593.52	2226.00	1076.93	593.52
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.00404	-0.00647	0.03051	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.15713	0.22216	-0.12128	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	-0.21553	0.10311	0.61781	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.00665	-0.01692	-0.00350	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.15195	0.83056	-0.07764	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	-0.02844	0.17555	0.47342	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00465	-0.01492	-0.00350
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.16196	0.83056	-0.07764
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.02844	0.17555	0.47342

TABLA LXX. Datos estructurales del Propano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), utilizados en la referencia [44] (geometría tetraédrica).

Coordenadas cartesianas(en angstrom).

Atomo	Coord-X	Coord-Y	Coord-Z
1	0.0	-2.1498	-0.2581
2	0.8924	-1.2574	-1.5202
3	-0.8924	-1.2574	-1.5202
4	0.0	2.1498	-0.2581
5	0.8924	1.2574	-1.5202
6	-0.8924	1.2574	-1.5202
7	0.8924	0.0	0.6310
8	-0.8924	0.0	0.6310
9	0.0	0.0	0.0
10	0.0	-1.2574	-0.8891
11	0.0	1.2574	-0.8891

Masas atómicas(en  $1.6604 \times 10^{-24}$  g.).

Hidrogeno : 1.00797

Carbono : 12.01115

Atomos de hidrogeno: ~ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8

Atomos de carbono : 9, 10 y 11

TABLA LXXI. Datos estructurales del Propano( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  
utilizados en la referencia [46] (geometría no tetraédrica).

Coordenadas cartesianas(en angstrom).

Atomo	Coord-X	Coord-Y	Coord-Z
1	0.0	-2.1664	0.3412
2	0.8809	-1.2976	-0.9172
3	-0.8809	-1.2976	-0.9172
4	0.0	2.1664	0.3412
5	0.8809	1.2976	-0.9172
6	-0.8809	1.2976	-0.9172
7	0.8757	0.0	1.2381
8	-0.8757	0.0	1.2381
9	0.0	0.0	0.5819
10	0.0	-1.2682	-0.2678
11	0.0	1.2682	-0.2678

Masas atómicas( en  $1.6604 \times 10^{-24}$  g .).

Hidrogeno : 1.00797

Carbono : 12.00000

Atomos de hidrogeno : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8

Atomos de carbono : 9, 10 y 11

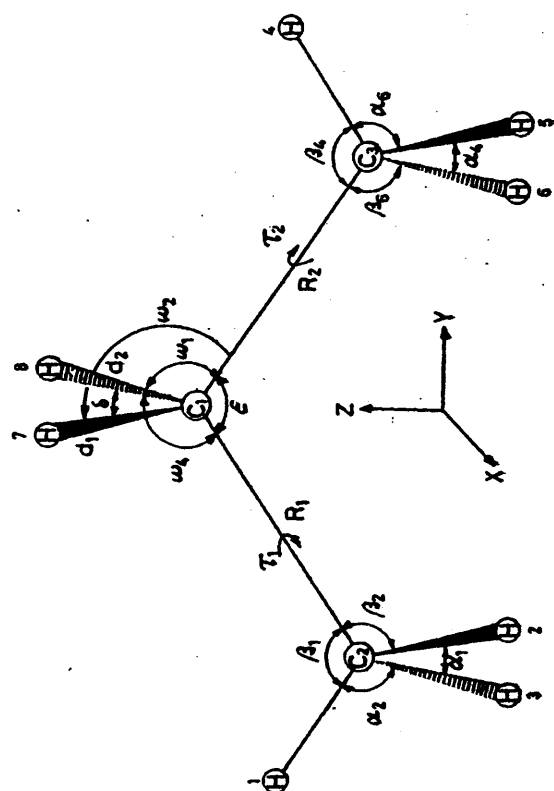


Fig. 39. Denominación de los elementos geométricos del propano.

Tabla LXXII . Definición de coordenadas internas para la molécula de propano.

Número	Nombre*	Tipo**	NI	NJ	NK	NL
1	$\Delta r_1$	tensión	1	10		
2	$\Delta r_2$	tensión	2	10		
3	$\Delta r_3$	tensión	3	10		
4	$\Delta r_4$	tensión	4	11		
5	$\Delta r_5$	tensión	5	11		
6	$\Delta r_6$	tensión	6	11		
7	$\Delta d_7$	tensión	7	9		
8	$\Delta d_8$	tensión	8	9		
9	$\Delta R_1$	tensión	10	9		
10	$\Delta R_2$	tensión	11	9		
11	$\Delta \alpha_1$	flexión	3	10	2	
12	$\Delta \alpha_2$	flexión	3	10	1	
13	$\Delta \alpha_3$	flexión	1	10	2	
14	$\Delta \alpha_4$	flexión	5	11	6	
15	$\Delta \alpha_5$	flexión	4	11	6	
16	$\Delta \alpha_6$	flexión	4	11	5	
17	$\Delta \delta$	flexión	7	9	8	
18	$\Delta \epsilon$	flexión	10	9	11	
19	$\Delta \beta_1$	flexión	1	10	9	
20	$\Delta \beta_2$	flexión	2	10	9	
21	$\Delta \beta_3$	flexión	3	10	9	
22	$\Delta \beta_4$	flexión	4	11	9	
23	$\Delta \beta_5$	flexión	5	11	9	
24	$\Delta \beta_6$	flexión	6	11	9	
25	$\Delta T$	flexión	8	9	11	
-		flexión	7	9	11	
+		flexión	7	9	10	
-		flexión	8	9	10	

(continua)



Tabla LXXII. Continuación.

Número	Nombre	Tipo	NI	NJ	NK	NL
26	$\Delta p$	flexión	8	9	11	
-		flexión	7	9	11	
-		flexión	7	9	10	
+		flexión	8	9	10	
27	$\Delta \Omega$	flexión	8	9	11	
+		flexión	7	9	11	
-		flexión	7	9	10	
-		flexión	8	9	10	
28	$\Delta \theta$	flexión	8	9	11	
+		flexión	7	9	11	
+		flexión	7	9	10	
+		flexión	8	9	10	
29	$\Delta \tau_1$	torsión	1	10	9	11
+		torsión	2	10	9	8
+		torsión	3	10	9	7
30	$\Delta \tau_2$	torsión	10	9	11	4
+		torsión	7	9	11	6
+		torsión	8	9	11	5

\*/. Todas las coordenadas internas tienen dimensiones de longitud. Para las torsiones y las flexiones se ha tomado como distancia de normalización 1A.

\*\*/. Tensiones del enlace NI-NJ  
flexiones del angulo NI-NJ NJ-NK  
torsiones del enlace NI-NJ respecto del NK-NL,  
alrededor del eje de giro NJ-NK.

Tabla LXXIII.

Matriz U de coordenadas de simetría para el propano

C <sub>2v</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	r <sub>6</sub>	r <sub>7</sub>	r <sub>8</sub>	r <sub>9</sub>	r <sub>10</sub>	r <sub>11</sub>	r <sub>12</sub>	r <sub>13</sub>	r <sub>14</sub>	r <sub>15</sub>	r <sub>16</sub>	r <sub>17</sub>	r <sub>18</sub>	r <sub>19</sub>	r <sub>20</sub>	r <sub>21</sub>	r <sub>22</sub>	r <sub>23</sub>	r <sub>24</sub>	r <sub>25</sub>	r <sub>26</sub>	r <sub>27</sub>	r <sub>28</sub>	r <sub>29</sub>	r <sub>30</sub>	r <sub>31</sub>	r <sub>32</sub>	r <sub>33</sub>	r <sub>34</sub>	r <sub>35</sub>	r <sub>36</sub>	r <sub>37</sub>	r <sub>38</sub>	r <sub>39</sub>	r <sub>40</sub>	r <sub>41</sub>	r <sub>42</sub>	r <sub>43</sub>	r <sub>44</sub>	r <sub>45</sub>	r <sub>46</sub>	r <sub>47</sub>	r <sub>48</sub>	r <sub>49</sub>	r <sub>50</sub>	r <sub>51</sub>	r <sub>52</sub>	r <sub>53</sub>	r <sub>54</sub>	r <sub>55</sub>	r <sub>56</sub>	r <sub>57</sub>	r <sub>58</sub>	r <sub>59</sub>	r <sub>60</sub>	r <sub>61</sub>	r <sub>62</sub>	r <sub>63</sub>	r <sub>64</sub>	r <sub>65</sub>	r <sub>66</sub>	r <sub>67</sub>	r <sub>68</sub>	r <sub>69</sub>	r <sub>70</sub>	r <sub>71</sub>	r <sub>72</sub>	r <sub>73</sub>	r <sub>74</sub>	r <sub>75</sub>	r <sub>76</sub>	r <sub>77</sub>	r <sub>78</sub>	r <sub>79</sub>	r <sub>80</sub>	r <sub>81</sub>	r <sub>82</sub>	r <sub>83</sub>	r <sub>84</sub>	r <sub>85</sub>	r <sub>86</sub>	r <sub>87</sub>	r <sub>88</sub>	r <sub>89</sub>	r <sub>90</sub>	r <sub>91</sub>	r <sub>92</sub>	r <sub>93</sub>	r <sub>94</sub>	r <sub>95</sub>	r <sub>96</sub>	r <sub>97</sub>	r <sub>98</sub>	r <sub>99</sub>	r <sub>100</sub>	r <sub>101</sub>	r <sub>102</sub>	r <sub>103</sub>	r <sub>104</sub>	r <sub>105</sub>	r <sub>106</sub>	r <sub>107</sub>	r <sub>108</sub>	r <sub>109</sub>	r <sub>110</sub>	r <sub>111</sub>	r <sub>112</sub>	r <sub>113</sub>	r <sub>114</sub>	r <sub>115</sub>	r <sub>116</sub>	r <sub>117</sub>	r <sub>118</sub>	r <sub>119</sub>	r <sub>120</sub>	r <sub>121</sub>	r <sub>122</sub>	r <sub>123</sub>	r <sub>124</sub>	r <sub>125</sub>	r <sub>126</sub>	r <sub>127</sub>	r <sub>128</sub>	r <sub>129</sub>	r <sub>130</sub>	r <sub>131</sub>	r <sub>132</sub>	r <sub>133</sub>	r <sub>134</sub>	r <sub>135</sub>	r <sub>136</sub>	r <sub>137</sub>	r <sub>138</sub>	r <sub>139</sub>	r <sub>140</sub>	r <sub>141</sub>	r <sub>142</sub>	r <sub>143</sub>	r <sub>144</sub>	r <sub>145</sub>	r <sub>146</sub>	r <sub>147</sub>	r <sub>148</sub>	r <sub>149</sub>	r <sub>150</sub>	r <sub>151</sub>	r <sub>152</sub>	r <sub>153</sub>	r <sub>154</sub>	r <sub>155</sub>	r <sub>156</sub>	r <sub>157</sub>	r <sub>158</sub>	r <sub>159</sub>	r <sub>160</sub>	r <sub>161</sub>	r <sub>162</sub>	r <sub>163</sub>	r <sub>164</sub>	r <sub>165</sub>	r <sub>166</sub>	r <sub>167</sub>	r <sub>168</sub>	r <sub>169</sub>	r <sub>170</sub>	r <sub>171</sub>	r <sub>172</sub>	r <sub>173</sub>	r <sub>174</sub>	r <sub>175</sub>	r <sub>176</sub>	r <sub>177</sub>	r <sub>178</sub>	r <sub>179</sub>	r <sub>180</sub>	r <sub>181</sub>	r <sub>182</sub>	r <sub>183</sub>	r <sub>184</sub>	r <sub>185</sub>	r <sub>186</sub>	r <sub>187</sub>	r <sub>188</sub>	r <sub>189</sub>	r <sub>190</sub>	r <sub>191</sub>	r <sub>192</sub>	r <sub>193</sub>	r <sub>194</sub>	r <sub>195</sub>	r <sub>196</sub>	r <sub>197</sub>	r <sub>198</sub>	r <sub>199</sub>	r <sub>200</sub>	r <sub>201</sub>	r <sub>202</sub>	r <sub>203</sub>	r <sub>204</sub>	r <sub>205</sub>	r <sub>206</sub>	r <sub>207</sub>	r <sub>208</sub>	r <sub>209</sub>	r <sub>210</sub>	r <sub>211</sub>	r <sub>212</sub>	r <sub>213</sub>	r <sub>214</sub>	r <sub>215</sub>	r <sub>216</sub>	r <sub>217</sub>	r <sub>218</sub>	r <sub>219</sub>	r <sub>220</sub>	r <sub>221</sub>	r <sub>222</sub>	r <sub>223</sub>	r <sub>224</sub>	r <sub>225</sub>	r <sub>226</sub>	r <sub>227</sub>	r <sub>228</sub>	r <sub>229</sub>	r <sub>230</sub>	r <sub>231</sub>	r <sub>232</sub>	r <sub>233</sub>	r <sub>234</sub>	r <sub>235</sub>	r <sub>236</sub>	r <sub>237</sub>	r <sub>238</sub>	r <sub>239</sub>	r <sub>240</sub>	r <sub>241</sub>	r <sub>242</sub>	r <sub>243</sub>	r <sub>244</sub>	r <sub>245</sub>	r <sub>246</sub>	r <sub>247</sub>	r <sub>248</sub>	r <sub>249</sub>	r <sub>250</sub>	r <sub>251</sub>	r <sub>252</sub>	r <sub>253</sub>	r <sub>254</sub>	r <sub>255</sub>	r <sub>256</sub>	r <sub>257</sub>	r <sub>258</sub>	r <sub>259</sub>	r <sub>260</sub>	r <sub>261</sub>	r <sub>262</sub>	r <sub>263</sub>	r <sub>264</sub>	r <sub>265</sub>	r <sub>266</sub>	r <sub>267</sub>	r <sub>268</sub>	r <sub>269</sub>	r <sub>270</sub>	r <sub>271</sub>	r <sub>272</sub>	r <sub>273</sub>	r <sub>274</sub>	r <sub>275</sub>	r <sub>276</sub>	r <sub>277</sub>	r <sub>278</sub>	r <sub>279</sub>	r <sub>280</sub>	r <sub>281</sub>	r <sub>282</sub>	r <sub>283</sub>	r <sub>284</sub>	r <sub>285</sub>	r <sub>286</sub>	r <sub>287</sub>	r <sub>288</sub>	r <sub>289</sub>	r <sub>290</sub>	r <sub>291</sub>	r <sub>292</sub>	r <sub>293</sub>	r <sub>294</sub>	r <sub>295</sub>	r <sub>296</sub>	r <sub>297</sub>	r <sub>298</sub>	r <sub>299</sub>	r <sub>300</sub>	r <sub>301</sub>	r <sub>302</sub>	r <sub>303</sub>	r <sub>304</sub>	r <sub>305</sub>	r <sub>306</sub>	r <sub>307</sub>	r <sub>308</sub>	r <sub>309</sub>	r <sub>310</sub>	r <sub>311</sub>	r <sub>312</sub>	r <sub>313</sub>	r <sub>314</sub>	r <sub>315</sub>	r <sub>316</sub>	r <sub>317</sub>	r <sub>318</sub>	r <sub>319</sub>	r <sub>320</sub>	r <sub>321</sub>	r <sub>322</sub>	r <sub>323</sub>	r <sub>324</sub>	r <sub>325</sub>	r <sub>326</sub>	r <sub>327</sub>	r <sub>328</sub>	r <sub>329</sub>	r <sub>330</sub>	r <sub>331</sub>	r <sub>332</sub>	r <sub>333</sub>	r <sub>334</sub>	r <sub>335</sub>	r <sub>336</sub>	r <sub>337</sub>	r <sub>338</sub>	r <sub>339</sub>	r <sub>340</sub>	r <sub>341</sub>	r <sub>342</sub>	r <sub>343</sub>	r <sub>344</sub>	r <sub>345</sub>	r <sub>346</sub>	r <sub>347</sub>	r <sub>348</sub>	r <sub>349</sub>	r <sub>350</sub>	r <sub>351</sub>	r <sub>352</sub>	r <sub>353</sub>	r <sub>354</sub>	r <sub>355</sub>	r <sub>356</sub>	r <sub>357</sub>	r <sub>358</sub>	r <sub>359</sub>	r <sub>360</sub>	r <sub>361</sub>	r <sub>362</sub>	r <sub>363</sub>	r <sub>364</sub>	r <sub>365</sub>	r <sub>366</sub>	r <sub>367</sub>	r <sub>368</sub>	r <sub>369</sub>	r <sub>370</sub>	r <sub>371</sub>	r <sub>372</sub>	r <sub>373</sub>	r <sub>374</sub>	r <sub>375</sub>	r <sub>376</sub>	r <sub>377</sub>	r <sub>378</sub>	r <sub>379</sub>	r <sub>380</sub>	r <sub>381</sub>	r <sub>382</sub>	r <sub>383</sub>	r <sub>384</sub>	r <sub>385</sub>	r <sub>386</sub>	r <sub>387</sub>	r <sub>388</sub>	r <sub>389</sub>	r <sub>390</sub>	r <sub>391</sub>	r <sub>392</sub>	r <sub>393</sub>	r <sub>394</sub>	r <sub>395</sub>	r <sub>396</sub>	r <sub>397</sub>	r <sub>398</sub>	r <sub>399</sub>	r <sub>400</sub>	r <sub>401</sub>	r <sub>402</sub>	r <sub>403</sub>	r <sub>404</sub>	r <sub>405</sub>	r <sub>406</sub>	r <sub>407</sub>	r <sub>408</sub>	r <sub>409</sub>	r <sub>410</sub>	r <sub>411</sub>	r <sub>412</sub>	r <sub>413</sub>	r <sub>414</sub>	r <sub>415</sub>	r <sub>416</sub>	r <sub>417</sub>	r <sub>418</sub>	r <sub>419</sub>	r <sub>420</sub>	r <sub>421</sub>	r <sub>422</sub>	r <sub>423</sub>	r <sub>424</sub>	r <sub>425</sub>	r <sub>426</sub>	r <sub>427</sub>	r <sub>428</sub>	r <sub>429</sub>	r <sub>430</sub>	r <sub>431</sub>	r <sub>432</sub>	r <sub>433</sub>	r <sub>434</sub>	r <sub>435</sub>	r <sub>436</sub>	r <sub>437</sub>	r <sub>438</sub>	r <sub>439</sub>	r <sub>440</sub>	r <sub>441</sub>	r <sub>442</sub>	r <sub>443</sub>	r <sub>444</sub>	r <sub>445</sub>	r <sub>446</sub>	r <sub>447</sub>	r <sub>448</sub>	r <sub>449</sub>	r <sub>450</sub>	r <sub>451</sub>	r <sub>452</sub>	r <sub>453</sub>	r <sub>454</sub>	r <sub>455</sub>	r <sub>456</sub>	r <sub>457</sub>	r <sub>458</sub>	r <sub>459</sub>	r <sub>460</sub>	r <sub>461</sub>	r <sub>462</sub>	r <sub>463</sub>	r <sub>464</sub>	r <sub>465</sub>	r <sub>466</sub>	r <sub>467</sub>	r <sub>468</sub>	r <sub>469</sub>	r <sub>470</sub>	r <sub>471</sub>	r <sub>472</sub>	r <sub>473</sub>	r <sub>474</sub>	r <sub>475</sub>	r <sub>476</sub>	r <sub>477</sub>	r <sub>478</sub>	r <sub>479</sub>	r <sub>480</sub>	r <sub>481</sub>	r <sub>482</sub>	r <sub>483</sub>	r <sub>484</sub>	r <sub>485</sub>	r <sub>486</sub>	r <sub>487</sub>	r <sub>488</sub>	r <sub>489</sub>	r <sub>490</sub>	r <sub>491</sub>	r <sub>492</sub>	r <sub>493</sub>	r <sub>494</sub>	r <sub>495</sub>	r <sub>496</sub>	r <sub>497</sub>	r <sub>498</sub>	r <sub>499</sub>	r <sub>500</sub>	r <sub>501</sub>	r <sub>502</sub>	r <sub>503</sub>	r <sub>504</sub>	r <sub>505</sub>	r <sub>506</sub>	r <sub>507</sub>	r <sub>508</sub>	r <sub>509</sub>	r <sub>510</sub>	r <sub>511</sub>	r <sub>512</sub>	r <sub>513</sub>	r <sub>514</sub>	r <sub>515</sub>	r <sub>516</sub>	r <sub>517</sub>	r <sub>518</sub>	r <sub>519</sub>	r <sub>520</sub>	r <sub>521</sub>	r <sub>522</sub>	r <sub>523</sub>	r <sub>524</sub>	r <sub>525</sub>	r <sub>526</sub>	r <sub>527</sub>	r <sub>528</sub>	r <sub>529</sub>	r <sub>530</sub>	r <sub>531</sub>	r <sub>532</sub>	r <sub>533</sub>	r <sub>534</sub>	r <sub>535</sub>	r <sub>536</sub>	r <sub>537</sub>	r <sub>538</sub>	r <sub>539</sub>	r <sub>540</sub>	r <sub>541</sub>	r <sub>542</sub>	r <sub>543</sub>	r <sub>544</sub>	r <sub>545</sub>	r <sub>546</sub>	r <sub>547</sub>	r <sub>548</sub>	r <sub>549</sub>	r <sub>550</sub>	r <sub>551</sub>	r <sub>552</sub>	r <sub>553</sub>	r <sub>554</sub>	r <sub>555</sub>	r <sub>556</sub>	r <sub>557</sub>	r <sub>558</sub>	r <sub>559</sub>	r <sub>560</sub>	r <sub>561</sub>	r <sub>562</sub>	r <sub>563</sub>	r <sub>564</sub>	r <sub>565</sub>	r <sub>566</sub>	r <sub>567</sub>	r <sub>568</sub>	r <sub>569</sub>	r <sub>570</sub>	r <sub>571</sub>	r <sub>572</sub>	r <sub>573</sub>	r <sub>574</sub>	r <sub>575</sub>	r <sub>576</sub>	r <sub>577</sub>	r <sub>578</sub>	r <sub>579</sub>	r <sub>580</sub>	r <sub>581</sub>	r <sub>582</sub>	r <sub>583</sub>	r <sub>584</sub>	r <sub>585</sub>	r <sub>586</sub>	r <sub>587</sub>	r <sub>588</sub>	r <sub>589</sub>	r <sub>590</sub>	r <sub>591</sub>	r <sub>592</sub>	r <sub>593</sub>	r <sub>594</sub>	r <sub>595</sub>	r <sub>596</sub>	r <sub>597</sub>	r <sub>598</sub>	r <sub>599</sub>	r <sub>600</sub>	r <sub>601</sub>	r <sub>602</sub>	r <sub>603</sub>	r <sub>604</sub>	r <sub>605</sub>	r <sub>606</sub>	r <sub>607</sub>	r <sub>608</sub>	r <sub>609</sub>	r <sub>610</sub>	r <sub>611</sub>	r <sub>612</sub>	r <sub>613</sub>	r <sub>614</sub>	r <sub>615</sub>	r <sub>616</sub>	r <sub>617</sub>	r <sub>618</sub>	r <sub>619</sub>	r <sub>620</sub>	r <sub>621</sub>	r <sub>622</sub>	r <sub>623</sub>	r <sub>624</sub>	r <sub>625</sub>	r <sub>626</sub>	r <sub>627</sub>	r <sub>628</sub>	r <sub>629</sub>	r <sub>630</sub>	r <sub>631</sub>	r <sub>632</sub>	r <sub>633</sub>	r <sub>634</sub>	r <sub>635</sub>	r <sub>636</sub>	r <sub>637</sub>	r <sub>638</sub>	r <sub>639</sub>	r <sub>640</sub>	r <sub>641</sub>	r <sub>642</sub>	r <sub>643</sub>	r <sub>644</sub>	r <sub>645</sub>	r <sub>646</sub>	r <sub>647</sub>	r <sub>648</sub>	r <sub>649</sub>	r <sub>650</sub>	r <sub>651</sub>	r <sub>652</sub>	r <sub>653</sub>	r <sub>654</sub>	r <sub>655</sub>	r <sub>656</sub>	r <sub>657</sub>	r <sub>658</sub>	r <sub>659</sub>	r <sub>660</sub>	r <sub>661</sub>	r <sub>662</sub>	r <sub>663</sub>	r <sub>664</sub>	r <sub>665</sub>	r <sub>666</sub>	r <sub>667</sub>	r <sub>668</sub>	r <sub>669</sub>	r <sub>670</sub>	r <sub>671</sub>	r <sub>672</sub>	r <sub>673</sub>	r <sub>674</sub>	r <sub>675</sub>	r <sub>676</sub>	r <sub>677</sub>	r <sub>678</sub>	r <sub>679</sub>	r <sub>680</sub>	r <sub>681</sub>	r <sub>682</sub>	r <sub>683</sub>	r <sub>684</sub>	r <sub>685</sub>	r <sub>686</sub>	r <sub>687</sub>	r <sub>688</sub>	r <sub>689</sub>	r <sub>690</sub>	r <sub>691</sub>	r <sub>692</sub>	r <sub>693</sub>	r <sub>694</sub>	r <sub>695</sub>	r <sub>696</sub>	r <sub>697</sub>	r <sub>698</sub>	r <sub>699</sub>	r <sub>700</sub>	r <sub>701</sub>	r <sub>702</sub>	r <sub>703</sub>	r <sub>704</sub>	r <sub>705</sub>	r <sub>706</sub>	r <sub>707</sub>	r <sub>708</sub>	r <sub>709</sub>	r <sub>710</sub>	r <sub>711</sub>	r <sub>712</sub>	r <sub>713</sub>	r <sub>714</sub>	r <sub>715</sub>	r <sub>716</sub>	r <sub>717</sub>	r <sub>718</sub>	r <sub>719</sub>	r <sub>720</sub>	r <sub>721</sub>	r <sub>722</sub>	r <sub>723</sub>	r <sub>724</sub>	r <sub>725</sub>	r <sub>726</sub>	r <sub>727</sub>	r <sub>728</sub>	r <sub>729</sub>	r <sub>730</sub>	r <sub>731</sub>	r <sub>732</sub>	r <sub>733</sub>	r <sub>734</sub>	r <sub>735</sub>	r <sub>736</sub>	r <sub>737</sub>	r <sub>738</sub>	r <sub>739</sub>	r <sub>740</sub>	r <sub>741</sub>	r <sub>742</sub>	r <sub>743</sub>	r <sub>744</sub>	r <sub>745</sub>	r <sub>746</sub>	r <sub>747</sub>	r <sub>748</sub>	r <sub>749</sub>	r <sub>750</sub>	r <sub>751</sub>	r <sub>752</sub>	r <sub>753</sub>	r <sub>754</sub>	r <sub>755</sub>	r <sub>756</sub>	r <sub>757</sub>	r <sub>758</sub>	r <sub>759</sub>	r <sub>760</sub>	r <sub>761</sub>	r <sub>762</sub>	r <sub>763</sub>	r <sub>764</sub>	r <sub>765</sub>	r <sub>766</sub>	r <sub>767</sub>	r <sub>768</sub>	r <sub>769</sub>	r <sub>770</sub>	r <sub>771</sub>	r <sub>772</sub>	r <sub>773</sub>	r <sub>774</sub>	r <sub>775</sub>	r <sub>776</sub>	r <sub>777</sub>	r <sub>778</sub>	r <sub>779</sub>	r <sub>780</sub>	r <sub>781</sub>	r <sub>782</sub>	r <sub>783</sub>	r <sub>784</sub>	r <sub>785</sub>	r <sub>786</sub>	r <sub>787</sub>	r <sub>788</sub>	r <sub>789</sub>	r <sub>790</sub>	r <sub>791</sub>	r <sub>792</sub>	r <sub>793</sub>	r <sub>794</sub>	r <sub>795</sub>	r <sub>796</sub>	r <sub>797</sub>	r <sub>798</sub>	r <sub>799</sub>	r <sub>800</sub>	r <sub>801</sub>	r <sub>802</sub>	r <sub>803</sub>	r <sub>804</sub>	r <sub>805</sub>	r <sub>806</sub>	r <sub>807</sub>	r <sub>808</sub>	r <sub>809</sub>	r <sub>810</sub>	r <sub>811</sub>	r <sub>812</sub>	r <sub>813</sub>	r <sub>814</sub>	r <sub>815</sub>	r <sub>816</sub>	r <sub>817</sub>	r <sub>818</sub>	r <sub>819</sub>	r <sub>820</sub>	r <sub>821</sub>	r <sub>822</sub>	r <sub>823</sub>	r <sub>824</sub>	r <sub>825</sub>	r <sub>826</sub>	r <sub>827</sub>	r <sub>828</sub>	r <sub>829</sub>	r <sub>830</sub>	r <sub>831</sub>	r <sub>832</sub>	r <sub>833</sub>	r <sub>834</sub>	r <sub>835</sub>	r <sub>836</sub>	r <sub>837</sub>	r <sub>838</sub>	r <sub>839</sub>	r <sub>840</sub>	r <sub>841</sub>	r <sub>842</sub>	r <sub>843</sub>	r <sub>844</sub>	r <sub>845</sub>	r <sub>846</sub>	r <sub>847</sub>	r <sub>848</sub>	r <sub>849</sub>	r <sub>850</sub>	r <sub>851</sub>	r <sub>852</sub>	r <sub>853</sub>	r <sub>854</sub>	r <sub>855</sub>	r <sub>856</sub>	r <sub>857</sub>	r <sub>858</sub>	r <sub>859</sub>	r <sub>860</sub>	r <sub>861</sub>	r <sub>862</sub>	r <sub>863</sub>	r <sub>864</sub>	r <sub>865</sub>	r <sub>866</sub>	r <sub>867</sub>	r <sub>868</sub>	r <sub>869</sub>	r <sub>870</sub>	r <sub>871</sub>	r <sub>872</sub>	r <sub>873</sub>	r <sub>874</sub>	r <sub>875</sub>	r <sub>876</sub>	r <sub>877</sub>	r <sub>878</sub>	r <sub>879</sub>	r <sub>880</sub>	r <sub>881</sub>	r <sub>882</sub>	r <sub>883</sub>	r <sub>884</sub>	r <sub>885</sub>	r <sub>886</sub>	r <sub>887</sub>	r <sub>888</sub>	r <sub>889</sub>	r <sub>890</sub>	r <sub>891</sub>	r <sub>892</sub>	r <sub>893</sub>	r <sub>894</sub>	r <sub>895</sub>	r <sub>896</sub>	r <sub>897</sub>	r <sub>898</sub>	r <sub>899</sub>	r <sub>900</sub>	r <sub>901</sub>	r <sub>902</sub>	r <sub>903</sub>	r <sub>904</sub>	r <sub>905</sub>	r <sub>906</sub>	r <sub>907</sub>	r <sub>908</sub>	r <sub>909</sub>	r <sub>910</sub>	r <sub>911</sub>	r <sub>912</sub>	r <sub>913</sub>	r <sub>914</sub>	r <sub>915</sub>	r <sub>916</sub>	r <sub>917</sub>	r <sub>918</sub>	r <sub>919</sub>	r <sub>920</sub>	r <sub>921</sub>	r <sub>922</sub>	r <sub>923</sub>	r <sub>924</sub>	r <sub>925</sub>	r <sub>926</sub>	r <sub>927</sub>	r <sub>928</sub>	r <sub>929</sub>	r <sub>930</sub>	r <sub>931</sub>	r <sub>932</sub>	r <sub>933</sub>	r <sub>934</sub>	r <sub>935</sub>	r <sub>936</sub>	r <sub>937</sub>	r <sub>938</sub>	r <sub>939</sub>	r <sub>940</sub>	r <sub>941</sub>	r <sub>942</sub>	r <sub>943</sub>	r <sub>944</sub>	r <sub>945</sub>	r <sub>946</sub>	r <sub>947</sub>	r <sub>948</sub>	r <sub>949</sub>	r <sub>950</sub>	r <sub>9</sub>
-----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	----------------

Tabla LXXIII. Continuación.

C <sub>20</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	r <sub>6</sub>	d <sub>6</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	r <sub>6</sub>	δ	c	β <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>3</sub>	β <sub>4</sub>	β <sub>5</sub>	β <sub>6</sub>	T	P	Q	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	θ
S <sub>21</sub>	26	-C	-C	-X	C	C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>22</sub>	B	B	B	-B	-B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>23</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>24</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>25</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>26</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>27</sub>	0	0	0	0	0	0	A	-A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Geometría tetraédrica empleada con la referencia 44:

A = 1/2; B = D = E = J = K = 1/6; C = F = H = G = I = 1/12; L = 1/2; M = 4/20; N = 1/20; U = 1/30; V = 5/30.

Geometría no tetraédrica empleada con la referencia 46:

A = 1/2; B = 1/6; C = 1/12; D = 0.58123; E = 0.38476; F = 0.29253; G = 0.29855; H = 0.28381; I = 0.27895; J = 0.57400

K = 0.29200; L = 1/2; M = 1; N = 0; U = 0; V = -1.

Todas las coordenadas internas tienen dimensiones de longitud, con a = 1A, como distancia de normalización para las coordenadas angulares.

TABLA LXXIV. Elementos no nulos de la matriz de constantes de fuerza (Snyder [44]), utilizada para la molécula de Propano, con geometría tetraédrica, en coordenadas de simetría (Tabla LXXIII).

$A_1$

$F_{11} = 4.665$	$F_{21} = 0.0$	$F_{22} = 4.779$
$F_{33} = 0.541$	$F_{44} = 0.669$	$F_{54} = 0.012$
$F_{74} = 0.097$	$F_{84} = 0.0$	$F_{94} = 0.119$
$F_{55} = 0.535$	$F_{75} = -0.044$	$F_{85} = -0.147$
$F_{95} = 0.009$	$F_{66} = 4.560$	$F_{77} = 0.731$
$F_{87} = -0.279$	$F_{97} = -0.234$	$F_{88} = 4.883$
$F_{98} = 0.264$	$F_{99} = 0.808$	

$B_1$

$F_{1010} = 4.665$	$F_{1111} = 0.541$	$F_{1212} = 0.665$
$F_{1312} = -0.012$	$F_{1313} = 4.530$	$F_{1414} = 0.694$
$F_{1515} = 0.024$		

$A_2$

$F_{1616} = 4.665$	$F_{1717} = 0.541$	$F_{1818} = 0.649$
$F_{1918} = -0.130$	$F_{1919} = 0.664$	$F_{2020} = 0.024$

$B_2$

$F_{2121} = 4.665$	$F_{2221} = 0.0$	$F_{2222} = 4.779$
$F_{2323} = 0.541$	$F_{2424} = 0.645$	$F_{2524} = -0.012$
$F_{2624} = 0.075$	$F_{2724} = 0.0$	$F_{2525} = 0.510$
$F_{2625} = -0.024$	$F_{2725} = -0.147$	$F_{2626} = 0.636$
$F_{2726} = -0.402$	$F_{2727} = 4.607$	

Constantes en unidades de  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  (tensión),  $\text{mdyn}\cdot\text{\AA}$  (flexión) y  $\text{ndyn}$  (tensión-flexión).

Tabla LXXV. Elementos no nulos de la matriz de constantes de fuerza (Pearce, ref. 46), utilizada en el presente trabajo para la molécula de trabajo, con geometría no tetraédrica, en coordenadas de simetría.

$A_1$

$F_{11} = 4.7502$	$F_{22} = 4.6968$	$F_{32} = -2 \times 10^{-6}$
$F_{33} = 4.7670$	$F_{44} = 0.7204$	$F_{64} = 0.0345$
$F_{74} = 0.0361$	$F_{84} = -0.4507$	$F_{55} = 0.5789,$
$F_{65} = 0.0085$	$F_{75} = -0.0540$	$F_{66} = 0.5569$
$F_{76} = -0.0082$	$F_{86} = -0.2986$	$F_{77} = 0.7506$
$F_{87} = -0.0545$	$F_{88} = 4.2168$	$F_{99} = 1.0430$

$B_1$

$F_{1010} = 4.5904$	$F_{1111} = 4.6968$	$F_{1212} = 0.5789,$
$F_{1312} = 0.0363$	$F_{1313} = 0.6981$	$F_{1413} = 0.1050$
$F_{1414} = 0.7100$	$F_{1515} = 0.0728$	

$A_2$

$F_{1616} = 4.6978$	$F_{1717} = 0.5789,$	$F_{1917} = 0.0363$
$F_{1818} = 0.6474$	$F_{1918} = -0.1571$	$F_{1919} = 0.6968$
$F_{2020} = 0.0728$		

$B_2$

$F_{2121} = 4.6968$	$F_{2222} = 4.7670$	$F_{2323} = 0.5789,$
$F_{2423} = 0.0085$	$F_{2623} = -0.0540$	$F_{2424} = 0.5325$
$F_{2524} = -3.3 \times 10^{-5}$	$F_{2624} = 0.0411$	$F_{2724} = -0.2486$
$F_{2525} = 0.6434$	$F_{2625} = 0.0418,$	$F_{2725} = -0.4484,$
$F_{2626} = 0.6509$	$F_{2726} = -0.0545$	$F_{2727} = 4.2168$

Constantes de fuerza en unidades de m dyn/A (tensión),  
m dyn.A (flexión) y m dyn (tensión-flexión).

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1 E.B.Wilson, J. Chem.Phys., 7, 1047 (1939)
- 2 E.B.Wilson, J. Chem.Phys., 9, 76 (1941)
- 3 N.I. Prokof'eva and L.M. Sverlov, Opt.i Spektr., 15, 315 (1963)
- 4 S.Montero and D.Bermejo, Molec.Phys., 32, 1229 (1976)
- 5 G.Placzek, Handbuch der Radiologie, vol. VI, Parte 2. p. 205, Akademische Verlagsges., Leipzig (1934)
- 6 M.Volkenstein, Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 32, 185 (1941)
- 7 M.Eliashevich and M. Volkenstein, Fiziol. Zh., SSSR, 9, 101 (1945)
- 8 D.A.Long, Proc.Roy.Soc. A, 217, 203 (1953)
- 9 L.M.Sverlov, M.A.Kovner and E.P.Krainov, Vibrational spectra of polyatomic molecules, (Wiley) 1974.
- 10 S.Montero and G.del Río, Molec.Phys., 31, 357 (1976)
- 11 S.Montero, D.Bermejo and W.Klöckner, Molec.Phys., 33, 1029 (1977)
- 12 R.Escribano, J.M. Orza, S.Montero y C.Domingo, Molec.Phys., 37, 361 (1979)
- 13 P.Warsop and S.Montero, J.Raman Spectrosc., 7, 115 (1978)
- 14 F.Orduna, C.Domingo, W.F.Murphy and S.Montero, Molec.Phys., 32, 65 (1981).
- 15 B.L.Crawford and S.R. Brinkley, J. Chem.Phys., 9, 69 (1940)
- 16 G.I.Hansen and D.M.Dennison, J.Chem.Phys., 20, 313 (1952)
- 17 I.F.Kovalev, Zh.Fiz. Khim., 31, 362 (1957)
- 18 J.L.Duncan, Spectrochim. Acta, 20, 1197 (1964)
- 19 I.Nakagawa and T. Shimanouchi, J.Mol.Spectr., 39, 255 (1971)

- 20 S.Montero, D.Bermejo and M.A.López, Appl.Spectrosc., 30, 628 (1976)
- 21 D.Bermejo, Tesis Doctoral, U. Complutense de Madrid, (1970)
- 22 S.Montero, J.Chem.Phys., 72, 2347 (1980)
- 23 R.Van Riet, Am.Soc.Sci.Bruy., Ser.I, 71, 102 (1957)
- 24 D.W.Lepard, D.E.Shaw and H.L.Welsh, Can.J.Phys, 45, 3823 (1967)
- 25 J.Romanko, T.Felman and H.L.Welsh, Can.J.Phys, 33, 588 (1955)
- 26 S.Weis and G.E.Leroi, J.Chem.Phys., 48, 962 (1968)
- 27 L.G. Smith, J.Chem Phys., 17, 139 (1949)
- 28 J.Suskind, J.Mol.Spectrosc., 49, 331 (1974)
- 29 A.R.H.Cole, J.W. Lafferty and R.J. Thibault, J.Mol.Spec-trosc., 29, 365 (1969) .
- 30 A.R.H.Cole, K.J.Cross, J.A.Cugley and H.M.Heise, J.Mol. Spectrosc., 83, 233 (1980)
- 31 D.W.Lepard, D.M.C. Sweney and H.L.Welsh, Can.J.Phys, 40 1567 (1962) .
- 32 Calculado por datos de calores específicos. G.B.Kitiakowity J.R.Lacher and F. Stitt, 70, 289 (1939) .
- 33 Recalculadas para las frecuencias infrarrojas por los au-tores de la referencia |31| a partir del trabajo de refe-rencia |16| .
- 34 D.E.Shaw and H.L.Welsh, Can.J.Phys., 45, 3823 (1967)
- 35 R. Van Riet, Ann. Soc.Sci.Bruy., Ser I, 71, 102 (1957) .  
Este trabajo está realizado mezclando datos de IR gas, Raman gas y Raman líquido, no efectuando ningún cálculo teórico.

- 36 Espectro infrarrojo del líquido. R.Van Riet, Ann.Soc.Sci. Brux., Ser I, 71, 102 (1957)
- 37 I. Suzuki, J.Mol.Spectrosc., 61, 289 (1976).
- 38 R.Van Riet, Bull. Roy.Acad.Belg. 41, 188 (1955).
- 39 J.L.Duncan, D.C.McKean and J.Bruce, J.Mol.Espectrosc., 74, 361 (1979)
- 40 IUPAC. J.Organ.Chem., 35, 2849 (1970)
- 41 M.S.Newman, Rec.Chem.Progr. 13, 111 (1952)
- 42 J.N.Gayles, W.T.King and J.H.Schachtschneider; Spectrochim. Acta, 23A, 703 (1965)
- 43 R.G. Snyder and J.H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta 19, 95 (1963).
- 44 J.H. Schachtschneider, and R.G.Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963).
- 45 T.Shimanouchi, Comunicación personal.
- 46 R.A.R. Pearce and I.W.Levin, J. Chem.Phys., 70, 370 (1979)
- 47 D.R.Lide, J.Chem.Phys, 33, 1514 (1960)
- 48 D.Bermejo, R.Escribano y J.M.Orza, J.Mol.Spectrosc., 65, 345 (1977)
- 49 D.Bermejo, R.Escribano y J.M.Orza J.Raman Spectrosc. 6 151 (1977)
- 50 D.G.Fouche y R.K.Chang, Appl.Phys.Lett. 20, 256 (1972)
- 51 C.M.Penney, L.M.Goldman y M.Lapp, Nature Physical Science, 235, 110 (1972).
- 52 W.R.Fenner, H.A.Hyatt, J.M.Kellan y S.P.S.Porto, J.Opt. Soc.Am., 63, 73 (1973)
- 53 H.A.Hyatt, J.M.Cherlow, W.R.Fenner y S.P.S.Porto, J.Opt. Soc.Am., 63, 1604 (1973)
- 54 H.W.Klößner. Conferencia, Universidad de Munich (1977)



- 55 J.N.Gayles and W.T.King, *Spectrochim. Acta*, 21, 543 (1915)
- 56 R.G.Snyder and J.H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta*, 21, 169 (1965)
- 57 R.Escribano, G.del Río y J.M.Orza, *Molec.Phys.*, 33, 543 (1977)
- 58 M.P.Bogaard, A.D.Buckingham, R.K.Pierens and A.H.White. *J.Chem.Soc. Faraday I*, 74, 3008 (1978)
- 59 G.Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p.208, D.Van Nostrand, New York (1945)
- 60 T.Yoshino and H.J.Bernstein, *Spectrochim. Acta*, 14, 127 (1959)
- 61 H.W.Schrötter and H.J. Bernstein, *J.Mol.Spectry*, 12, 1 (1964)
- 62 I.Harada, H.Takeuchi, M.Sakakibara, H.Matsuura and T. Shimanouchi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 50, 102 (1977).
- 63 D.A.Stephenson. *J,Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer.*, 44 1291 (1974).
- 64 D.Bermejo, S.Montero, M.Cardona and A.Muramatsu, *Sol. State.Comm. En prensa.*
- 65 F.Orduna, C.Domingo, J.Castillo y S.Montero, VIII Reunión Nacional de Espectroscopía, Com. A-2, Córdoba, España.
- 66 G.J.Szász, N.Sheppard and D.H.Rank, *J.Chem.Phys.*, 16, 704 (1948)

INDICE DE TABLAS

I	. Asignación del espectro Raman del Etano $D_0$
II	. " " " " " Etano $D_6$
III	. " " " " " Etano $1,1,1-D_3$
IV	. " " " " " Etano $D_1$
V	. " " " " " Etano $1,1-D_2$
VI	. " " " " " Etano $1,1,1,2-D_4$
VII	. " " " " " Etano $D_5$
VIII	. Desplazamientos de bandas en conformeros. Etano $1,1,2-D_3$
IX*	. Asignación del espectro Raman del Etano $1,2-D_2$ "ap"
IX**	. " " " " " Etano $1,2-D_2$ "sc"
X*	. " " " " " Etano $1,1,2-D_3$ "ap"
X**	. " " " " " Etano $1,1,2-D_3$ "sc"
XI*	. " " " " " Etano $1,1,2,2-D_4$ "ap"
XI**	. " " " " " Etano $1,1,2,2-D_4$ "sc"
XII	. Coef. Scattering y grad. desp. experimental del Etano $D_0$
XIII	. " " " " " Etano $D_1$
XIV	. " " " " " Etano $1,1-D_2$
XV	. " " " " " Etano $1,2-D_2$ "ap"+"sc"
XVI	. " " " " " Etano $1,1,1-D_3$
XVII	. " " " " " Etano $1,1,2-D_3$ "ap"+"sc"
XVIII	. " " " " " Etano $1,1,1,2-D_4$
XIX	. " " " " " Etano $1,1,1,2-D_4$ "ap"+"sc"
XX	. " " " " " Etano $D_5$
XXI	. " " " " " Etano $D_6$
XXII	. Expresiones paramétricas de los tensores Raman del Etano.
XXIII	. Valores numéricos de los tensores Raman del Etano.
XXIV	. Comparación de parámetros electroópticos de enlace calculados para el Etano con los de otras moléculas.
XXV	. Colección de parámetros electroópticos del Etano. Cálculo I
XXVI	. " " " " " " " Cálculo II
XXVII	. Coef. scattering y grad. desp. calculados del Etano $D_0$
XXVIII	. " " " " " Etano $D_1$
XXIX	. " " " " " Etano $1,1-D_2$
XXX	. " " " " " Etano $1,2-D_2$ "ap"
XXXI	. " " " " " Etano $1,2-D_2$ "sc"
XXXII	. " " " " " Etano $1,1,1-D_3$
XXXIII	. " " " " " Etano $1,1,2-D_3$ "ap"

XXXIV	. Coef. scattering y grad. desp. calculados del Etano 1,1,2-D <sub>3</sub> "sc"
XXXV	. " " " " " " Etano 1,1,1,2-D <sub>4</sub>
XXXVI	. " " " " " " Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> "ap"
XXXVII	. " " " " " " Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> "sc"
XXXVIII	. " " " " " " Etano D <sub>5</sub>
XXXIX	. " " " " " " Etano D <sub>6</sub>
XL	. Distribución de modos normales en el registro del Propano.
XLI	. Coef. Scattering y grad. desp. Experimental del Propano.
XLII	. " " " " " bibliográficos del Propano.
XLIII	. Distribución de modos normales en el registro del n-Butano.
XLIV	. Coef. Scattering y grad. desp. Experimental del n-Butano "ap"+"sc".
XLV	. " " " " " Calculados del Propano (cálc. I)
XLVI	. " " " " " Propano (cálc. II)
XLVII	. " " " " " n-Butano "ap"
XLVIII	. " " " " " n-Butano "sc"
XLIX	. " " " " " n-Butano "ap"+"sc"

#### Apéndice

L	. Calibrado de la sensibilidad espectral del espectrofotómetro Jarrell-Ash 25/308.
LI	. Factor de corrección de rendija mecánica a rendija espectral efectiva.
LII	. Datos estructurales del etano y sus derivados deuterados.
LIII	. Definición de coordenadas internas para el etano y sus derivados deuterados.
LIV	. Tabla de correlación y matriz U genérica para la familia de etanos.
LV	. Campo de fuerzas de Duncan [18] para el etano.
LVI	. Tipos de parámetros electroópticos de primer orden para la familia de los etanos.
LVII	. Matriz de vectores propios vibracionales del Etano D <sub>0</sub>
LVIII	. " " " " " Etano D <sub>1</sub>
LIX	. " " " " " Etano 1,1-D <sub>2</sub>
LX	. " " " " " Etano 1,2-D <sub>2</sub> "ap"
LXI	. " " " " " Etano 1,2-D <sub>2</sub> "sc"
LXII	. " " " " " Etano 1,1,1-D <sub>3</sub>
LXIII	. " " " " " Etano 1,1,2-D <sub>3</sub> "ap"
LXIV	. " " " " " Etano 1,1,2-D <sub>3</sub> "sc"
LXV	. " " " " " Etano 1,1,1,2-D <sub>4</sub>
LXVI	. " " " " " Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> "ap"
LXVII	. " " " " " Etano 1,1,2,2-D <sub>4</sub> "sc"
LXVIII	. " " " " " Etano D <sub>5</sub>

- LXIX . Matriz de vectores propios vibracionales del Etano  $D_6$ .
- LXX . Datos estructurales del Propano (Snyder [44] )
- LXXI . " " " " (Pearce [46] )
- LXXII . Definición de coordenadas internas en el Propano.
- LXXIII. Matriz U de coordenadas de simetría para el Propano.
- LXXIV . Campo de fuerzas de Snyder [44] para el Propano.
- LXXV . Campo de fuerzas de Pearce [46] para el Propano.

